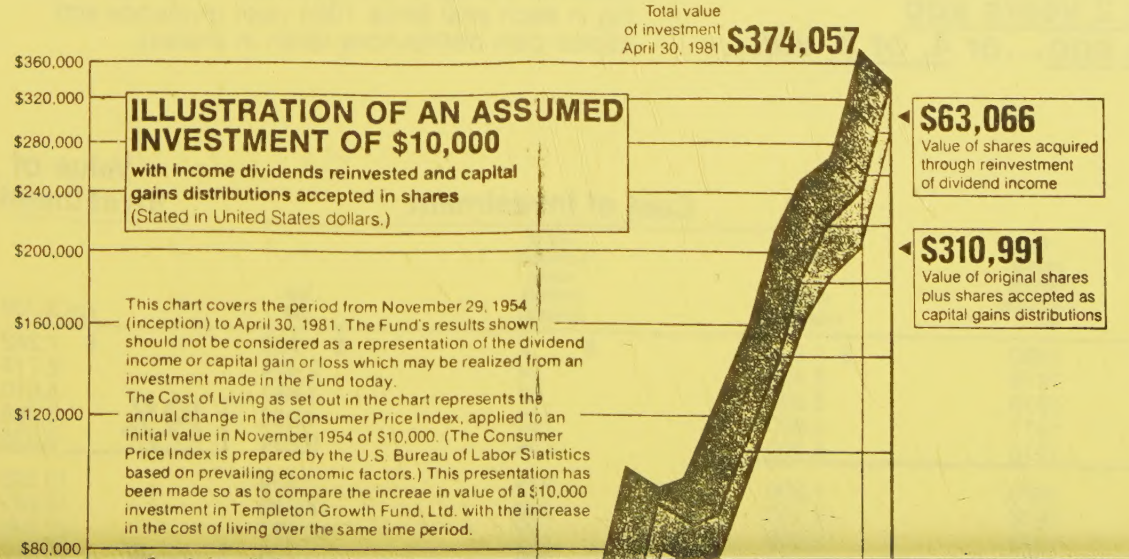
C-C-Verknüpfungen bei der Carbonylierung von Zirconocen-Komplexen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Kurt Kropp
aus Duisburg

Bochum 1981


Total value of investment April 30, 1981 $374,057
$360,000
$320,000
$280,000
$240,000
$200,000
$160,000
$120,000
$80,000
ILLUSTRATION OF AN ASSUMED INVESTMENT OF $10,000
with income dividends reinvested and capital gains distributions accepted in shares
(Stated in United States dollars.)
This chart covers the period from November 29, 1954 (inception) to April 30, 1981. The Fund's results shown should not be considered as a representation of the dividend income or capital gain or loss which may be realized from an investment made in the Fund today.
The Cost of Living as set out in the chart represents the annual change in the Consumer Price Index, applied to an initial value in November 1954 of $10,000. (The Consumer Price Index is prepared by the U.S. Bureau of Labor Statistics based on prevailing economic factors.) This presentation has been made so as to compare the increae in value of a $10,000 investment in Templeton Growth Fund, Ltd. with the increase in the cost of living over the same time period.
$63,066
Value of shares acquired through reinvestment of dividend income
$310,991
Value of original shares plus shares accepted as capital gains distributions

Or...If you had invested $100 each month starting just last year ...or starting 2 years ago ...or 3 years ago...or 4, or 5, etc...

This table is a summary of the results of continuous investment programs of $100 per month commencing in each year since 1954 (with dividends and capital gain distributions taken in shares).

If you had started	Year monthly investing commenced May 1,	Cost of Investment: Cost of total monthly investments	Cost of Investment: Cost of cumulative income dividends reinvested	Cost of Investment: Total cost	Value of Investment: April 30, 1981
1 year ago	1980	$ 1,200	$ 2	$ 1,202	$ 1,242
2 years ago	1979	2,400	24	2,424	2,774
3 years ago	1978	3,600	67	3,667	4,610
4 years ago	1977	4,800	133	4,933	6,968
5 years ago	1976	6,000	234	6,234	9,936
6 years ago	1975	7,200	379	7,579	13,828
7 years ago	1974	8,400	580	8,980	18,672
8 years ago	1973	9,600	777	10,377	22,946

19%

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0022

C-C-Verknüpfungen bei der Carbonylierung von Zirconocen-Komplexen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Kurt Kropp
aus Duisburg

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1977 bis Mai 1981 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr--Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Dr. G.Erker danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Herrn Prof. Dr. W.R.Roth sei für die großzügige Förderung mit Institutsmitteln gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Die Bildung von C-C-Bindungen bei der Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan	3
2.1.	Synthese und Eigenschaften von Zirconaindanen	5
2.2.	Die Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan	17
2.3.	Der Mechanismus der C-C-Bindungsbildung	30
3.	Darstellung und Eigenschaften zweikerniger η^2-Aldehyd-Komplexe	40
3.1.	Synthese und Struktur	40
3.2.	Thermisches Verhalten der zweikernigen η^2-Aldehydzirconocen-Komplexe in Lösung	56
3.3.	Diskussion	68
4.	Bildung und Struktur zweikerniger μ-Styryl-zirconocen-Komplexe	78
4.1.	Die Reaktion von Vinylzirconocen-Komplexen mit Zirconocen(hydrid)chlorid	79
4.2.	Die Addition von "Zirconocen" an Vinylzirconocen-Komplexe	94
5.	Die Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplexen	99
5.1.	Die Carbonylierung von zweikernigen μ-Aldehydzirconocen-Komplexen	103

Seite

5.2. Die Rolle von μ-η^2-Formaldehydzirconocen--Komplexen bei der Carbonylierung von Zirconocenhydriden 111

6. Zusammenfassung 116

7. Beschreibung der Versuche 119

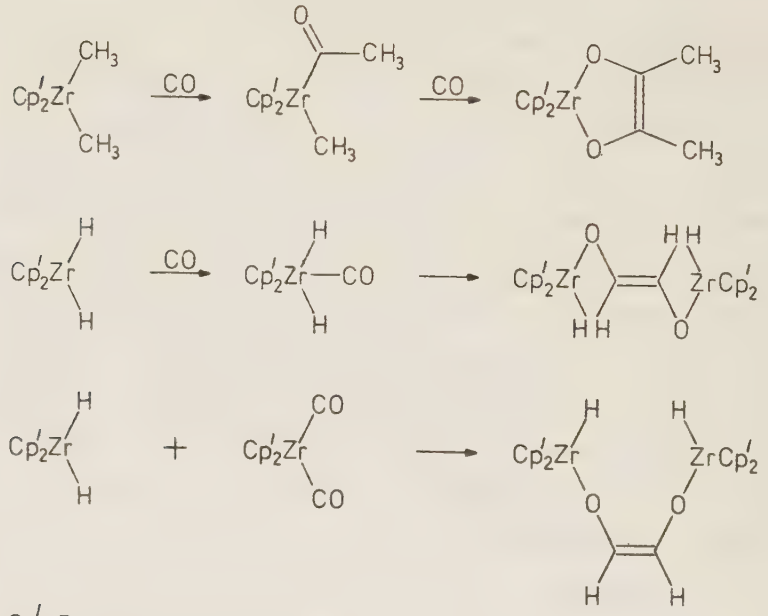
8. Literaturverzeichnis 173

1. Einleitung

Der Synthese organischer Verbindungen durch die katalytische Reduktion von Kohlenmonoxid gilt ein in letzter Zeit steigendes Interesse. Neben den heterogen geführten Verfahren vom Fischer-Tropsch-Typ [1] gewinnt die homogene Katalyse immer mehr an Bedeutung [2]. Einige neuere Untersuchungen zeigen, daß auch die frühen Übergangsmetalle der Gruppen IV und V einen Beitrag zur Chemie des Kohlenmonoxids leisten können [3]. Ihre relativ stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindungen [4] machen die Komplexe dieser Metalle zu besonders geeigneten Modellverbindungen, an denen Aufschluß über die bei der Reduktion von CO an einem metallischen Zentrum ablaufenden Reaktionen gewonnen werden kann.

Unsere Aufmerksamkeit wurde durch Arbeiten von Bercaw et al. auf Komplexe des Elements Zirconium gelenkt [5]. Bei der Carbonylierung von Permethylzirconocen-Komplexen mit Alkyl- bzw. Hydrid-Liganden werden Produkte gebildet, die auf eine reduktive Kupplung zweier CO-Moleküle schließen lassen. Auch die Umsetzung von $(Me_5C_5)_2Zr(CO)_2$ mit $(Me_5C_5)_2ZrH_2$ führt zur spezifischen Bildung eines solchen CO-Kupplungsprodukts (Schema 1). Das Permethylzirconocensystem erwies sich allerdings als außerordentlich reaktiv. Auf dem Weg zu den stabilen Endprodukten konnten, bis auf zwei Ausnahmen, keine intermediär gebildeten metallorganischen Verbindungen abgefangen oder sogar isoliert werden. So bietet sich für die spezifische Bildung der erhaltenen Endiolato-Komplexe (Schema 1)

Schema 1. Reduktive Kupplung von CO an Permethylzirconocen-Komplexen [5].



Cp'=Permethylcyclopentadienyl

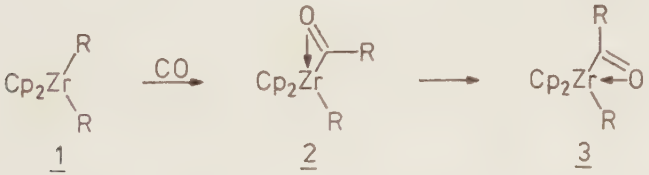
eine Vielzahl alternativer Mechanismen an, zwischen denen aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht unterschieden werden kann. Die vorgeschlagenen Reaktionswege sind daher von spekulativem Charakter; neben aus der Chemie von metallorganischen Verbindungen gut bekannten Reaktionen werden auch neuartige, bisher nicht experimentell verifizierte Reaktionsschritte (z.B. die Dimerisierung von Zirconoxicarbenen) zur Erklärung der beobachteten Produkte herangezogen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Zirconiumkomplexe zu synthetisieren, bei deren Carbonylierung möglichst viele metallorganische Zwischenprodukte isoliert und charakterisiert werden können.

Auf diese Weise wollen wir Aufschluß darüber erhalten, welche Reaktionswege bei der Bildung von CO-Kupplungsprodukten tatsächlich beschritten werden.

2. Die Bildung von C-C-Bindungen bei der Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan.

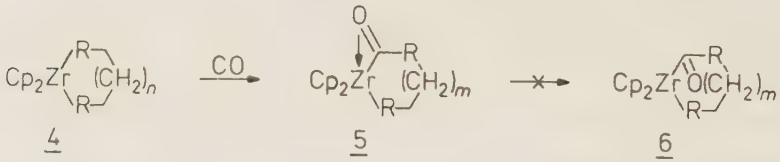
Unter den zur Bildung neuer C-C-Bindungen führenden Reaktionen an metallischen Zentren ist eine der einfachsten und bestuntersuchten die Insertion von Kohlenmonoxid in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung [4,6]. Die bei der Carbonylierung von Alkylzirconium-Komplexen 1 gebildeten Acylkomplexe 2 besitzen zwei direkt benachbarte Zirconium-Kohlenstoff-Bindungen. Eine weiterführende C-C-Verknüpfung kann ausgehend von 2 jedoch unter milden Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden, da bereits bei sehr tiefen Temperaturen die bevorzugte Umlagerung zu den isomeren η^2-Acylkomplexen 3 beobachtet wird [7].



1 2 3

Aufgrund seiner großen thermodynamischen Stabilität zeigt 3 erst bei hohen Temperaturen Reaktionen, die zur Verknüpfung der beiden ans Metall gebundenen Kohlenstoffzentren führen [8]. Zur Aufklärung des Reaktionsweges weiterer C-C-Verknüpfungen ausgehend von 2 unter Bedingungen, die eine Charakterisierung

von eventuell auftretenden Zwischenprodukten erlauben, muß die bevorzugte Isomerisierung zu 3 unterbunden werden. Eine Möglichkeit, diese Stabilisierung von 2 zu unterdrücken, bietet sich durch eine geeignete Überbrückung der σ-Liganden R an.



4 5 6

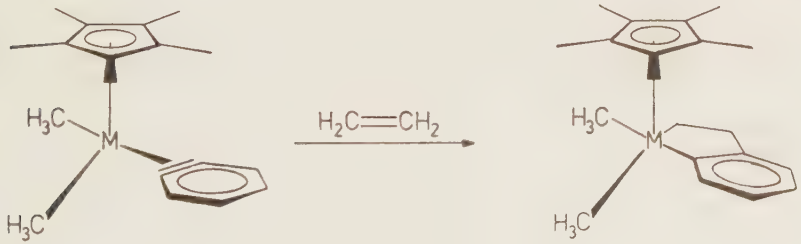
Die Carbonylierung acyclischer Zirconium-Diaryl- und -Dialkyl--Komplexe wird vermutlich durch die Koordinierung eines Kohlenmonoxidmoleküls in einer lateralen Position in Bezug auf die beiden σ-Liganden eingeleitet [9]. Daher ist zu erwarten, daß die Carbonylierung metallacyclischer Komplexe 4 ebenfalls bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen verläuft.
Wir haben festgestellt, daß eine Reihe von metallacyclischen Zirconocen-Komplexen wie erwartet bereits unter milden Reaktionsbedingungen mit Kohlenmonoxid reagiert. In den meisten Fällen wurden komplexe Gemische organometallischer Produkte erhalten, deren Abbauprodukte auf weiterführende C-C-Verknüpfungen über die Stufe einfacher Acylverbindungen hinaus schließen lassen. Unter den untersuchten Verbindungen erwies sich 1,1-Bis-(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan 7a als ein Substrat, daß die Charakterisierung einiger bei der Carbonylierung durchlaufener metallorganischer Zwischenprodukte erlaubte.

2.1. Synthese und Eigenschaften von Zirconaindanen

Metallacyclische Fünfringverbindungen sind prinzipiell durch die Gleichgewichtsbeziehung zwischen Bisolefinkomplexen 8 und Metallacyclopentanen 9 zugänglich [10].

8 9

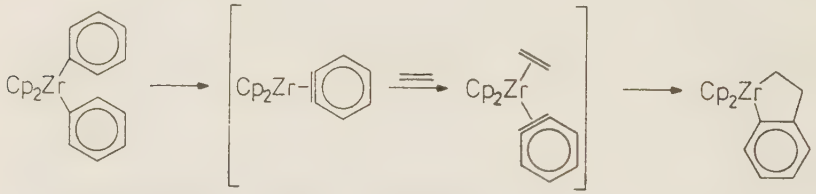
Ersetzt man formal einen der Olefin-Liganden in 8 durch 1,2--Didehydrobenzol, so bietet sich eine elegante Synthesemöglichkeit für Metallaindane an. Die Realisierbarkeit einer solchen Synthese zeigten Schrock et al. [11]. Ausgehend vom bisher einzigen isolierten η^2-1,2-Didehydrobenzol-Komplex 10 erhielten sie durch Umsetzung mit Ethylen den gewünschten Metallacyclus 11.



10 M=Ta, Nb 11

Ein entsprechend aufgebauter Zirconocen Arin-Komplex 13 steht nicht in isolierbarer Form für die Synthese eines Zirconaindans zur Verfügung. Allerdings wird die Bildung von Metallocen-Arin--Komplexen als kurzlebige Zwischenprodukte bei der Thermolyse

einer Reihe von Bisarylmetallocenen postuliert [12,13].
Der aus der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) gebildete Arinkomplex 13 könnte mit zugesetztem Olefin den Arin-Olefin--Komplex 14 bilden, der unter Ringschluß zum Zirconaindan 7 weiterreagieren kann.



12 13 14a 7a

Tatsächlich beobachteten wir bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Ethylen die Bildung eines orangeroten Komplexes, der aufgrund seiner chemischen und spektroskopischen Eigenschaften als 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)--1-zirconaindan (7a) beschrieben werden kann. So führt die Hydrolyse mit wässriger Salzsäure zur Bildung von Ethylbenzol (15a) neben Zirconocendichlorid (16). Die Reaktion von Zirconaindan 7a mit Brom ergibt 1-Brom-2-(o-Bromphenyl)ethan (17) und Zirconocendibromid (18). Das IR-Spektrum (Abbildung 1) zeigt durch die Signale bei 3100, 1440 und 1017 cm^{-1} die Gegenwart einer Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium-Gruppierung an [14]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 1) zeigt ein Multiplett für vier aromatische Protonen bei δ = 7.20 - 6.55. Das Singulett bei δ = 5.95 entspricht zehn Protonen und ist zwei chemisch äquivalenten Cp-Gruppen zuzuordnen. Die beiden Methylengruppen geben Anlaß zu Tripletts bei δ = 3.25 und 1.25, wobei der dem Zirconium-

atom benachbarten Gruppe durch Vergleich mit anderen Komplexen das Signal bei höherem Feld zugeordnet werden kann [15a,16].

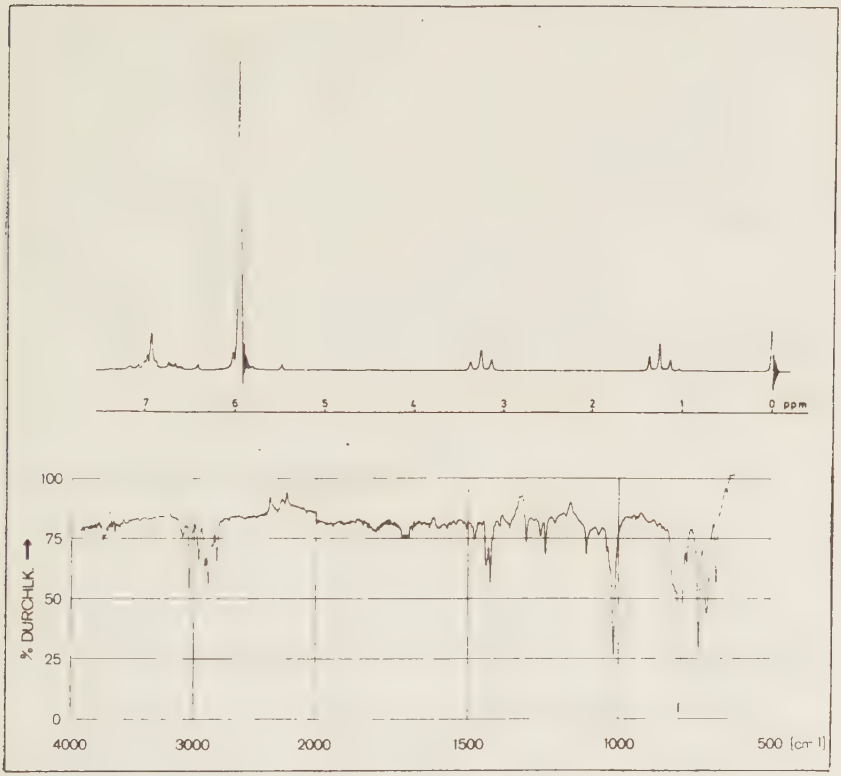
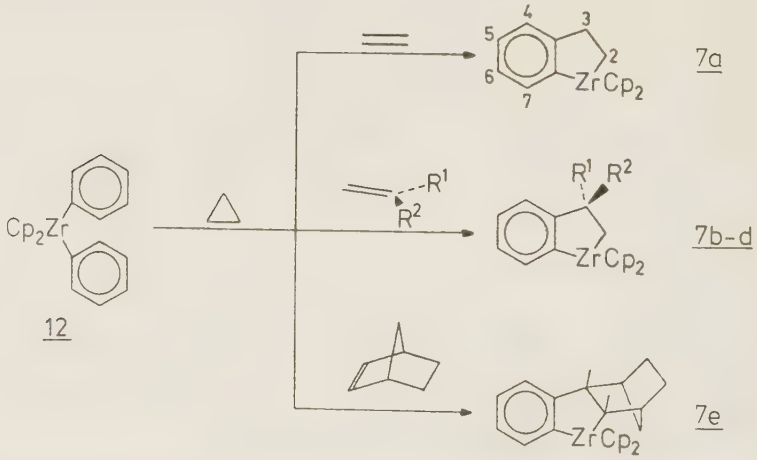


Abbildung 1. ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, Benzol-D_6, rel. TMS) und IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) von Zirconaindan 7a.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von Zirconaindan 7a (Benzol-D_6, rel. TMS) erkennt man Signale für sechs chemisch unterschiedliche aromatische Kohlenstoffe. Die Signale bei δ = 183.8 und 150.2 bleiben auch unter "gated-decoupled"-Bedingungen als Singuletts bestehen und können den beiden quartärnären Kohlenstoffen des Aromaten

zugeordnet werden. Die Signale bei δ = 136.8, 127.2, 125.6 und 124.0 spalten dagegen zu Dubletts auf und werden von den übrigen aromatischen Kohlenstoffen verursacht. Die beiden Cp-Gruppen geben Anlaß zu dem Signal bei δ = 112.0. Die Signale der beiden Methylengruppen bei δ = 43.0 und 34.4 spalten zu Tripletts auf, deren $^{1}J_{CH}$-Kopplungskonstanten von 126 bzw. 122 Hz auf eine sp^3--Hybridisierung dieser Kohlenstoffe und damit auf σ-Bindungen zum Zirconiumatom bzw. zum Aromaten schließen lassen [11,17].

Die Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Propen, Isobuten, 1-Hexen oder Norbornen führt zur Bildung der substituierten Zirconaindane 7b-e (Tabelle 1).



Aus den α-Olefinen bilden sich dabei regioselektiv die an C-3 substituierten Zirconaindane 7b-d [⊕], deren Charakterisierung am

⊕ Bei der Hydrolyse von 7d wurden neben 94 % 2-Phenylhexan (15d) auch 6 % 1-Phenylhexan (15d') gefunden. Es liegt nahe, daß die Bildung von 15d' auf die Hydrolyse des zu 7f isomeren 2-n-Butylzirconaindans 7d' zurückzuführen ist.

Tabelle 1. NMR-Daten der Zirconaindane 7a-e.

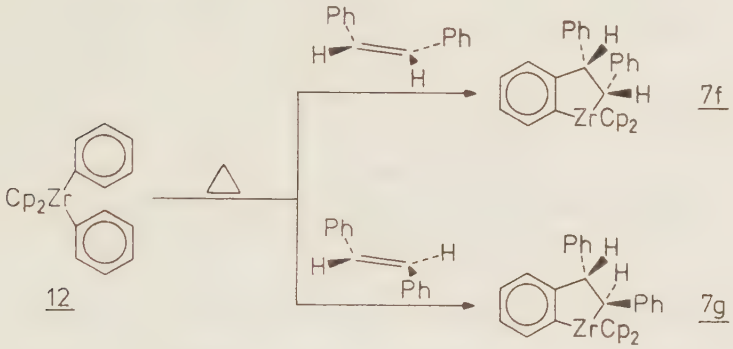
			^{1}H-NMR-Spektrum[a]					^{13}C-NMR-Spektrum[a]				
Verb.	R^1	R^2	Aromat[b]	Cp	CH_2	R^1	R^2	Aromat	Cp	CH_2	CR_2	R^1/R^2
7a	H	H	7.20-6.55	5.95	1.25	3.25		183.8 150.2 136.8 127.2 125.6 124.0	112.0	43.0[c]	34.4[d]	----
7b	CH_3	H	7.50-6.90 6.45	5.97 5.92	2.16 0.26	1.43	3.50	184.6 156.8 135.5 125.7 124.8 124.2	112.9 111.8	56.3	39.6	25.4
7c	CH_3	CH_3	7.30-6.80 6.25	5.93	1.30	1.50		181.6 159.6 134.5 128.0 125.4 123.4	112.5	55.3	44.2	36.6
7d	n-C_4H_9	H	7.25-6.90 6.50	6.00 5.90	2.00 0.28	1.70 bis 0.75	3.32	184.6 156.1 135.2 125.3 124.2 123.8	112.8 111.8	52.0	44.4	37.9 29.1 23.5 14.6
7e	Norbornen-addukt		7.25-6.80 6.50	6.00 5.82	----	3.25	2.75 bis 0.85	181.5 150.9 136.6 126.9 125.9 124.1	112.9 112.3	70.2 36.7	54.3 36.0	46.3 45.6 29.4

[a] in Benzol-D_6, rel. TMS, δ-Skala. [b] Eines der aromatischen Protonen absorbiert bei deutlich höherem Feld als die übrigen drei. Durch die Synthese der an C-7 methylsubstituierten Zirconaindane 7h-j (experimenteller Teil) konnten wir zeigen, daß dieses Proton an C-7 gebunden ist. [c] $^1J_{CH}$ = 126 Hz. [d] $^1J_{CH}$ = 122 Hz.

Beispiel des 3-Methylzirconaindans 7b gezeigt werden soll. Die Hydrolyse von 7b mit wässriger Salzsäure gibt Anlaß zur Bildung von Isopropylbenzol (15b) und Zirconocendichlorid (16). Die Bildung von n-Propylbenzol, dem Hydrolyseprodukt des isomeren 2--Methylzirconaindans 7b', konnte nicht beobachtet werden. Das IR-Spektrum von 7b zeigt durch die Banden bei 3100, 1440 und 1015 cm^{-1}, daß eine Zirconocengruppierung vorhanden ist [14]. Neben den Signalen des Aromaten beobachtet man folgende charakteristische Signale in den NMR-Spektren von 7b. Die beiden Cp-Liganden sind durch das Chiralitätszentrum an C-3 chemisch unterschiedlich. Folglich beobachtet man zwei Singuletts im ^{1}H-NMR--Spektrum bei δ = 5.97 und 5.92 für je fünf Protonen. Die Methylgruppe absorbiert als Dublett bei δ = 1.43. Die drei Wasserstoffe an C-2 und C-3 des Indans bilden ein AMX-System. Die beiden Protonen der Methylengruppe absorbieren bei δ = 2.16 und 0.26, der Wasserstoff an C-3 absorbiert bei δ = 3.50. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erkennt man neben den Signalen der beiden Cp-Gruppen bei δ = 112.9 und 111.8 die Signale von drei aliphatischen Kohlenstoffen bei δ = 56.3, 39.6 und 25.4. Weitere Signale, die dem Isomeren 7b' zuzuordnen wären, konnten nicht gefunden werden.

Die Bildung der Zirconaindane 7 bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) erfolgt aber nicht nur, wie gezeigt, regioselektiv, sondern auch stereospezifisch im Rahmen der Analysegenauigkeit. Führt man die Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von cis- bzw. trans-Stilben durch, so beobachtet man die stereospezifische Bildung zweier verschiedener Zirconaindane 7f und 7g.

Beide Komplexe geben bei der Hydrolyse Anlaß zur Bildung von 1,1,2-Triphenylethan (15f). Das IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) von 7f zeigt durch die Banden bei 3100, 1440 und 1012 cm^{-1} die Gegenwart einer Zirconocengruppierung an [14].



Im ^{13}C-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) von 7f erkennt man neben den Signalen der aromatischen Kohlenstoffe zwischen δ = 180 und 118 die Signale der beiden Cp-Gruppen bei δ = 110.9 und 109.7, die durch die Chiralitätszentren an C-2 und C-3 chemisch unterschiedlich sind. Die beiden benzylischen Kohlenstoffe absorbieren bei δ = 70.5 und 58.8. Diese Signale spalten unter "gated-decoupled"-Bedingungen in Dubletts mit den für Metallaindane charakteristischen Kopplungskonstanten von $^1J_{CH}$ = 126.9 und 122.3 Hz auf [11,17]. Die in Tabelle 2 gegenübergestellten ^1H-NMR-Daten von 7f und 7g zeigen, daß zwei unterschiedliche Komplexe ausgehend von cis- bzw. trans-Stilben erhalten werden. In den Spektren von 7f konnten keinerlei Signale von 7g beobachtet werden und umgekehrt. Die Protonen an C-2 und C-3 bilden AB-Systeme, deren Kopplungskonstanten jedoch keine sichere Aus-

Tabelle 2. Ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten[a] der 2,3-Diphenylzirconaindane.

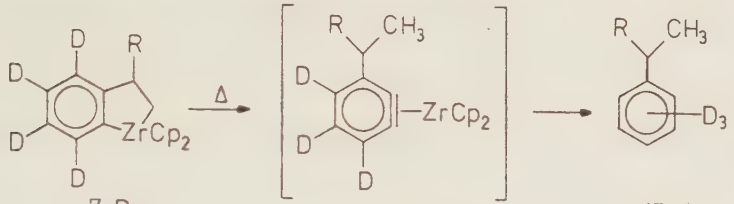
Verb.	Olefin[b]	Cp	ArCHPh	ZrCHPh	$^3J_{HH}$[c]
7f	cis-Stilben	5.63 5.00	5.72	3.30	7.1
7g[d]	trans-Stilben	5.83 5.10	5.00	3.95	10.5

[a]in Benzol-D_6, rel. TMS, δ-Skala. [b]Bei der Darstellung der Komplexe eingesetztes Olefin. [c]Kopplung zwischen den beiden Protonen an C-2 und C-3 in Hz. [d]7g konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da die Reinigung von überschüssigem trans-Stilben nicht gelang.

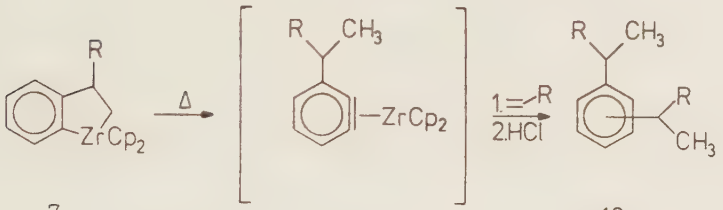
sage über die Anordnung der Phenylgruppen am metallacyclischen Gerüst zulassen [18]. Wir vermuten, daß die Geometrie der eingesetzten Olefine bei der Bildung der Zirconaindane beibehalten wird. Die spektroskopischen Daten und das gemeinsame Hydrolyseprodukt zeigen, daß 7f und 7g isomere Zirconaindane sind, die stereospezifisch bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von cis- bzw. trans-Stilben gebildet werden.

Für die geplanten Carbonylierungen war es wichtig, die thermische Stabilität der dargestellten Zirconaindane 7 zu kennen, um so auszuschließen, daß andere Spezies durch die Reaktion mit CO abgefangen werden könnten. Erhitzt man Lösungen der Zirconaindane 7a-e in Benzol-D_6, so tritt bei Temperaturen über 100°C Zersetzung ein (Tabelle 3). Als einziges organisches Thermolyseprodukt wird in allen Fällen das entsprechende Phenylalkan 15 erhalten. Versuche mit deuterierten Zirconaindanen 7-d_4 und Abfangexperimente mit geeigneten Olefinen legen nahe, daß auch

bei der thermischen Zersetzung der Zirconaindane eine Didehydrobenzol-Zwischenstufe durchlaufen wird [19].



7-D_4 15-D_3



7 19

In Gegenwart von Olefinen kann eine weitere thermische Reaktion der Zirconaindane 7 erkannt werden. Bereits bei Temperaturen, die wesentlich unter den Zersetzungstemperaturen liegen, beobachtet man eine Umsetzung. So führt die Thermolyse von Zirconaindan 7a in Norbornen als Lösungsmittel bei 80°C nach 72 Stunden zu einem Gemisch aus 75% des Ausgangsmaterials 7a und 25% des Addukts aus Arinkomplex 13 und Norbornen, 7e. Die Thermolyse von 3-n-Butylzirconaindan 7d in Gegenwart von überschüssigem Norbornen (1-20 Moläquivalente) führt unter gleichen Bedingungen in allen untersuchten Fällen zu einem Anteil von über 97% 7e am Produktgemisch. Der Einsatz des weniger reaktiven 1-Octens statt Norbornen läßt den Einfluß des zugesetzten Olefins auf die Gleichgewichtslage der Reaktion erkennen. So führt

die Thermolyse von 3-n-Butylzirconaindan 7d in Gegenwart von einem Moläquivalent 1-Octen zu einem annähernd äquimolaren Gemisch aus 7d und 3-n-Hexylzirconaindan 7k. Dieses Verhältnis ändert sich zugunsten von 7k, wenn die Octenkonzentration erhöht wird. Bei Zusatz von fünf Moläquivalenten 1-Octen erhält man ein Gemisch aus 10% Ausgangsmaterial 7d und 90% Produkt 7k. Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die Gleichgewichtslage zwischen den beteiligten Zirconaindanen abhängig ist von der Struktur und der Konzentration des zugesetzten Olefins, aber auch von der Art des im eingesetzten Zirconaindan gebundenen Olefins. Im Gegensatz zur beobachteten Gleichgewichtslage erweist die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Olefinaustauschreaktion als unabhängig von der Art und Konzentration des zugesetz-

Tabelle 3. Thermische Eigenschaften der Zirconaindane 7 .

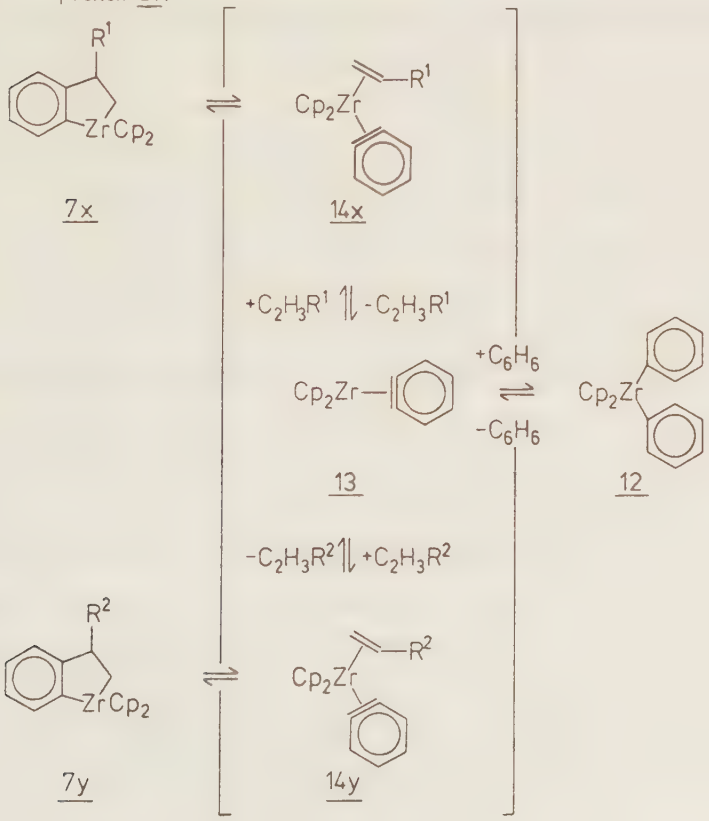
	Thermolyse	Olefinaustauschreaktion	
Verb.	$T_{Zers.}$ (°C)[a]	$\Delta G^{\neq}_{80.5°C}$ (kcal/mol)[b]	Lösungsmittel
7a	130	29.9 ± 0.4	1-Octen
		30.3 ± 0.4	Norbornen
7b	120	27.8 ± 0.3	1-Octen
7c	115	29.4 ± 0.9	Norbornen
7d	105	27.6 ± 0.3	Isooctan/Norbornen
			Isooctan/1-Octen
7e	170	31.6 ± 0.8	Isooctan/5,5-Dimethylnorbornen

[a]Lösung in Benzol-D_6, Halbwertszeit eine Stunde. [b]Erhalten für die Bildung des Acin-Olefin-Komplexes 14 aus der Steigung für t→0 einer Kinetik 1. Ordnung.

ten Olefins. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur ab von der Struktur des eingesetzten Ausgangsmaterials (Tabelle 3).

Die beobachtete Olefinaustauschreaktion läßt sich, wie die Bildung der Zirconaindane 7 bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Olefinen, durch die Einstellung des postulierten Gleichgewichts zwischen Arin-Olefin-Komplexen 14 und Metallaindanen 7 erklären. Schema 2 gibt einen Überblick über den von uns vorgeschlagenen Reaktionsverlauf.

Schema 2. Gleichgewicht zwischen Zirconaindanen 7 und Arin-Olefin-Komplexen 14.



Durch die Addition des Olefins an den bei der Thermolyse von 12 gebildeten Arin-Komplex 13 wird zunächst ein Arin-Olefin--Komplex 14 erhalten. Die von uns beobachtete regioselektive Bildung des Metallacyclus 7 mit dem Substituenten in ß-Stellung zum Metall erfolgt in Übereinstimmung mit einer quantenmechanischen Analyse des Ablaufs solcher Cyclisierungsreaktionen [10b]. Bei der Analyse solcher Systeme wird oftmals ein synchroner Reaktionsverlauf unterstellt [10]. Die für eine solche Reaktion zu fordernde Stereospezifität wurde durch die von uns beschriebenen Versuche mit cis- und trans-Stilben unseres Wissens erstmals experimentell belegt.[⊕]

Der Austausch der Olefinkomponente kann durch den gleichen Reaktionscyclus erklärt werden. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen zeigen, daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Olefinaustauschreaktion die Reaktion zum Arin-Komplex 13 anzunehmen ist. Sowohl die Öffnung des Metallacyclus zum Arin--Olefin-Komplex 14 als auch die Freisetzung des Olefin-Liganden unter Bildung des Arin-Komplexes 13 sind stark abhängig von der Struktur des eingesetzten Zirconaindans 7, während das zugegebene Olefin auf diese Reaktionen keinen Einfluß haben sollte. Die Konkurrenz der beiden Olefine (des zugesetzten und des aus dem Zirconaindan 7 freigesetzten) um den Arin-Komplex 13 be-

---

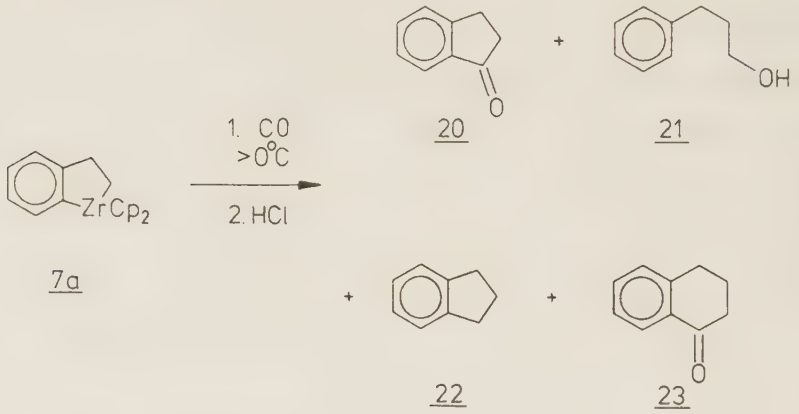
[⊕] M.Green et al.[20] erhalten ausgehend von einem trans-Zimtaldehyd-Eisenkomplex zwei isomere metallacyclische Fünfringe. In beiden sollen die Phenylgruppe und die Aldehydgruppe cis zueinander angeordnet sein, was die Autoren aus den Kopplungskonstanten der beiden Wasserstoffe im Metallacyclus schließen. Dies ist unserer Meinung nach nicht möglich [18].

stimmt die Lage des Gleichgewichts zwischen den beiden Arin--Olefinkomplexen 14x und 14y und damit zwischen den beiden Zirconaindanen 7x und 7y. Die Bildung der Zirconaindane 7 aus den Arin-Olefin-Komplexen 14 kann als schnelle Reaktion betrachtet werden, die keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtslage der Olefinaustauschreaktion hat.
Die beobachteten thermischen Eigenschaften der Zirconaindane 7 zeigen, daß erst bei Temperaturen über 80°C damit zu rechnen ist, daß bei genügend kurzen Reaktionszeiten andere Spezies als das eingesetzte Zirconaindan 7 mit Kohlenmonoxid bei der Carbonylierung reagieren könnten.

2.2. Die Carbonylierung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan.

Zirconaindan 7a zeigt bei Temperaturen oberhalb 0°C und Normaldruck eine rasche Reaktion mit Kohlenmonoxid. Bei allen Versuchen wurde etwas mehr als ein Moläquivalent CO aufgenommen. Die beobachtete Reaktion ist leicht exotherm. Die ^{1}H-NMR-Spektren der ohne weitere Aufarbeitung erhaltenen Produktgemische lassen vermuten, daß mehrere neue Zirconocen-Komplexe gebildet wurden. So findet man zwischen δ = 5,70 und 6.20 zahlreiche scharfe Signale, die für η^5-gebundene Cyclopentadienylgruppen charakteristisch sind. Die Komponenten dieser Gemische von Zirconocen-Komplexen wurden nicht isoliert. Direkt gebildete organische Produkte der Carbonylierung von 7a wurden nicht gefunden. Erst nach der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure konnten

organische Verbindungen isoliert werden. Es wurden Gemische aus 1-Indanon 20, 3-Phenylpropanol 21, Indan 22 und 1-Tetralon 23 erhalten, deren Zusammensetzung stark abhängig von der Temperatur bei der Carbonylierung von Zirconaindan 7a war.

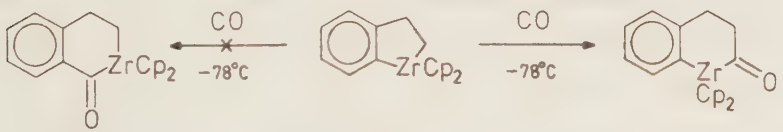


7a 20 21 22 23

So erhält man zum Beispiel aus einer Carbonylierung bei 25°C nach der Hydrolyse ein Gemisch aus 51% 1-Indanon 20, 35% 3-Phenylpropanol 21 und 14% 1-Tetralon 23. Führt man die Carbonylierung dagegen bei 70°C durch, erhält man nach der Hydrolyse 51% 1-Indanon 20, 26% Indan 22 und 23% 1-Tetralon 23. An der Zusammensetzung der Hydrolysegemische fällt auf, daß 1-Indanon 20 stets ca. 50% der erhaltenen Produkte ausmacht.

Im Gegensatz zur Carbonylierung von Zirconaindan 7a oberhalb von 0°C führt die Reaktion mit Kohlenmonoxid bei -78°C zur Bildung eines einzigen Produkts 24, das nicht Bestandteil der zuvor beschriebenen Produktgemische ist. 24 erweist sich als thermisch recht labile Verbindung; bereits beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Temperaturen über -30°C wird die Bildung

von Folgeprodukten beobachtet. Auf eine Isolierung von 24 wurde daher verzichtet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 24 (-70°C, Toluol-D_8, rel. TMS) zeigt neben einem Multiplett für vier aromatische Protonen bei δ = 7.40 - 6.70 ein Singulett für die zehn Protonen zweier chemisch äquivalenter Cp-Gruppen bei δ = 5.27, sowie ein breites Signal bei δ = 2.65, das vier Protonen entspricht. Aufgrund dieses Spektrums nahmen wir an, daß 24 identisch mit einem der beiden prinzipiell möglichen Acyl-Komplexe 24a und 24b ist. Da eine Unterscheidung dieser beiden Isomeren durch das ^{1}H-NMR-Spektrum nicht möglich erscheint, wurde ein charakteristisches Abbauprodukt von 24 gesucht.



24b 7a 24a

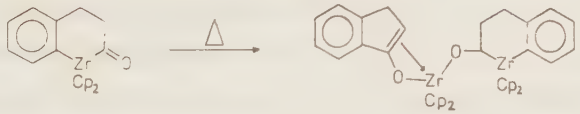
Der oxidative Abbau von 24 mit Chlor liefert nach wässriger Aufarbeitung des Produktgemischs o-Chlordihydrozimtsäure 25 als einziges organisches Produkt in 59%iger Ausbeute. Aufgrund der Bildung von 25 kann dem Produkt der Carbonylierung von Zirconaindan 7a bei -78°C die Struktur eines 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zircona-2-tetralons (24a) zugeschrieben werden. Die Insertion von Kohlenmonoxid erfolgt also selektiv in die Zirconium-C(Alkyl)-Bindung des Zirconaindans 7a.

Erwärmt man eine kohlenmonoxidfreie Lösung des Acyl-Komplexes 24a auf Raumtemperatur, so bildet sich eine neue Verbindung 26. Bei der Hydrolyse von 26 mit wässriger Salzsäure erhält man als

organisches Produkt ein Gemisch aus 52% 1-Indanon 20 und 48% 3-Phenylpropanol 21. Das IR-Spektrum von 26 zeigt unter anderen die für Zirconocen-Gruppierungen charakteristischen Signale bei 3100, 1445 und 1020 cm^{-1}, während die außerdem zu erwartende Cp-Bande bei 800 cm^{-1} durch Absorptionen des Lösungsmittels überdeckt wird [14]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 26 (Abbildung 2, Tabelle 4 ⊕) zeigt bei δ =5.98, 5.91, 5.90 und 5.79 vier Singuletts gleicher Intensität für chemisch unterschiedliche Cp--Gruppen. Im ^{13}C-NMR-Spektrum (Abbildung 3, Tabelle 4 ⊕) geben die Kohlenstoffe dieser Liganden Anlaß zu den Absorptionen bei δ= 113.8, 113.6, 109.9 und 107.3. Die durch die NMR-Spektren erkannte Anwesenheit von vier chemisch unterschiedlichen Cp--Gruppen in 26 sowie das Auftreten zweier organischer Hydrolyseprodukte im Verhältnis von ca. 1:1 lassen vermuten, daß 26 ein "dimerer" Komplex mit zwei Zirconocen-Gruppierungen ist. Die beiden jeweils eine Zirconocengruppe enthaltenden Strukturteile von 26 werden im Folgenden mit A und B bezeichnet.
Die Bildung von Indanon 20 bei der Hydrolyse von 26 läßt vermuten, daß Strukturteil A als Enolat-Komplex dieses Ketons zu beschreiben ist. Die bei 1570 cm^{-1} im IR-Spektrum von 26 zu beobachtende Bande der C=C-Streckschwingung dieses Enolat-Liganden ist im Vergleich zu anderen Zirconium-Enolaten zu einer niedrigeren Wellenzahl verschoben [5b,c]. Dies deutet darauf hin, daß der Enolat-Ligand nicht nur über den Sauerstoff an das Zir-

⊕ Die in Tabelle 4 gezeigte Zuordnung der Cp-Signale erfolgte durch Vergleich mit noch zu beschreibenden Folgeprodukten von 26.

coniumatom gebunden ist, sondern daß eine zusätzliche Koordinierung der C=C-Doppelbindung an das Metall vorhanden ist. Die Beschreibung des Strukturteils A als (η^3-Enolat)zirconocen--Komplex beinhaltet eine räumliche Fixierung des Enolat-Liganden, durch die die beiden Cp-Gruppen dieses Strukturteils chemisch unterschiedlich werden und daher in den NMR-Spektren bei verschiedenen Frequenzen absorbieren. Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt der Strukturteil A von 26 neben den Signalen der Cp-Gruppen und denen der aromatischen Protonen ein Triplett bei δ = 5.16, das dem =CH- Proton zugeordnet werden kann, und ein Dublett bei δ = 3.22, das durch die CH_2-Gruppe verursacht wird. Der quartärnäre Kohlenstoff der Enolatgruppe absorbiert im ^{13}C--NMR-Spektrum bei δ = 163.0. Dem anderen olefinischen Kohlenstoff kann das Signal bei δ = 103.4 zugeordnet werden, dem Kohlenstoff der CH_2-Gruppe das bei δ = 35.7.



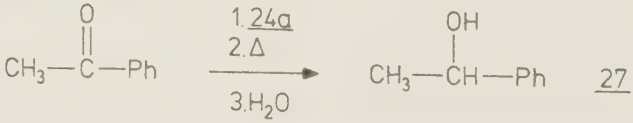
24a 26

Die spektroskopischen Daten des Strukturteils B von 26 lassen auf einen Metallacyclus schließen, bei dem durch einen Substituenten die beiden Cp-Gruppen chemisch unterschiedlich werden. Die Bildung von 3-Phenylpropanol (21) bei der Hydrolyse von 26 und die Struktur des zu 26 führenden Ausgangsmaterials 24a lassen uns unter den möglichen Isomeren die gezeigte Sechsringstruktur für Teil B in 26 annehmen. Die spektroskopischen Eigenschaften von Strukturteil B stehen damit in Einklang. Im

^{1}H-NMR-Spektrum von 26 absorbiert das Proton der CHO-Gruppe als "Dublett von Dubletts" bei δ = 3.61, da die benachbarten Protonen der CH_2-Gruppe durch das chirale Zentrum diastereotop sind. Diese beiden Protonen verursachen die Multipletts bei δ = 2.26 und 1.85. Der benzylischen CH_2-Gruppe kann das Multiplett bei δ = 3.12 zugeordnet werden (Abbildung 2). Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 26 absorbiert der Kohlenstoff der CHO--Gruppe bei δ = 93.9, der der benachbarten CH_2-Gruppe bei δ = 21.4 und der der benzylischen CH_2-Gruppe bei δ = 36.1 (Abbildung 3).

Das beschriebene "dimere" Produkt 26 der Thermolyse des Acyl--Komplexes 24a ist ein Bestandteil des Gemischs aus Zirconocen-Komplexen, das bei der Carbonylierung von Zirconaindan 7a bei 25°C gebildet wird.

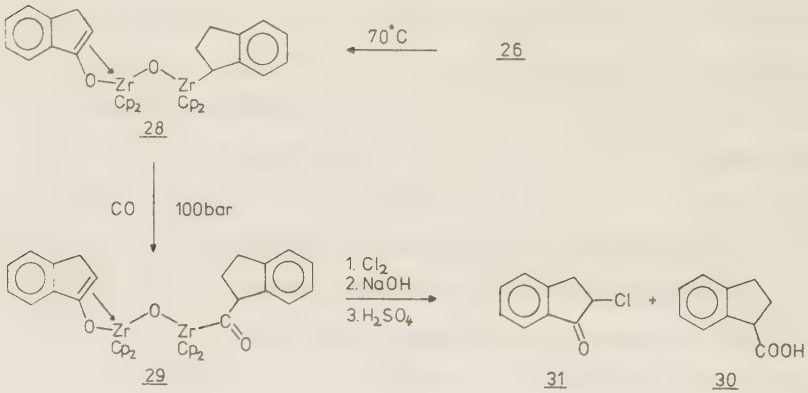
Führt man die Thermolyse des Acyl-Komplexes 24a in Gegenwart eines großen Überschusses Acetophenon durch, so beobachtet man einen anderen Reaktionsverlauf. Die Bildung des "Dimeren" 26 wird vollständig unterdrückt und man erhält statt dessen ein Gemisch nicht näher charakterisierter organometallischer Verbindungen. Die Hydrolyse dieses Gemischs liefert 1-Phenylethanol 27 in 73%iger Ausbeute.



Erhitzt man eine Lösung des "Dimeren" 26 für zwei Stunden auf 75°C, so beobachtet man die Bildung einer neuen Verbindung 28, deren Hydrolyse ein Gemisch aus 53% 1-Indanon (20) und 47% In-

dan (22) liefert. Die Bildung von Indanon 20 legt nahe, daß der Strukturteil A des "Dimeren" 26 unverändert in 28 erhalten ist, was durch die spektroskopischen Daten von 28 (Tabelle 4) bestätigt wird. Die NMR-Spektren von 28 (Abbildungen 2 und 3) zeigen durch jeweils vier diskrete Cp-Signale an, daß auch der Strukturteil B in 28, wie schon in 26, zwei chemisch unterschiedliche Cp-Gruppen besitzt. Dies und die Bildung von Indan (25) bei der Hydrolyse von 28 ließ uns vermuten, daß der Strukturteil B von 28 einen Indyl-Liganden enthält. Das chirale Zentrum, das durch die Bindung des Zirconiumatoms an die Indylgruppe gebildet wird, macht die Cp-Gruppen diastereotop. Da eine Unterscheidung der möglichen Isomeren durch die wenig charakteristischen Kernresonanzspektren des Strukturteils B von 28 nicht möglich war, wurde 28 durch chemischen Abbau charakterisiert. Durch die Insertion von Kohlenmonoxid in die postulierte Zirconium-C(Indyl)-Bindung von 28 sollte ein zur Identifizierung von 28 geeignetes Produkt zugänglich sein. 28 reagiert nicht unter Normaldruck mit CO. Eine Erhöhung des CO--Drucks auf 100 bar führt jedoch zu der gewünschten Reaktion, bei der ein neuer Komplex 29 gebildet wird. 29 ist bei Normalbedingungen nicht stabil, sondern verliert rasch wieder ein Äquivalent CO unter Rückbildung des Ausgangsmaterials 28. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 29 zeigt neben zwei breiten Signalen für Cp-Gruppen zentriert bei δ = 6.33 und 5.52 keine identifizierbaren Signale. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum sind neben den Cp-Signalen bei δ = 112.2, 109.5 und 109.4 im Intensitätsverhältnis von 2:1:1 keine weiteren charakteristischen Signale zu erken-

nen. Der oxidative Abbau von 29 mit Chlor liefert nach wässriger Aufarbeitung 1-Indancarbonsäure (30, 48%) neben 2-Chlor--1-Indanon (31, 75%). Durch die Bildung von 30 kann der Strukturteil B des "Dimeren" 28 als Zirconocen-Komplex mit einem 1-Indyl-Liganden identifiziert werden.



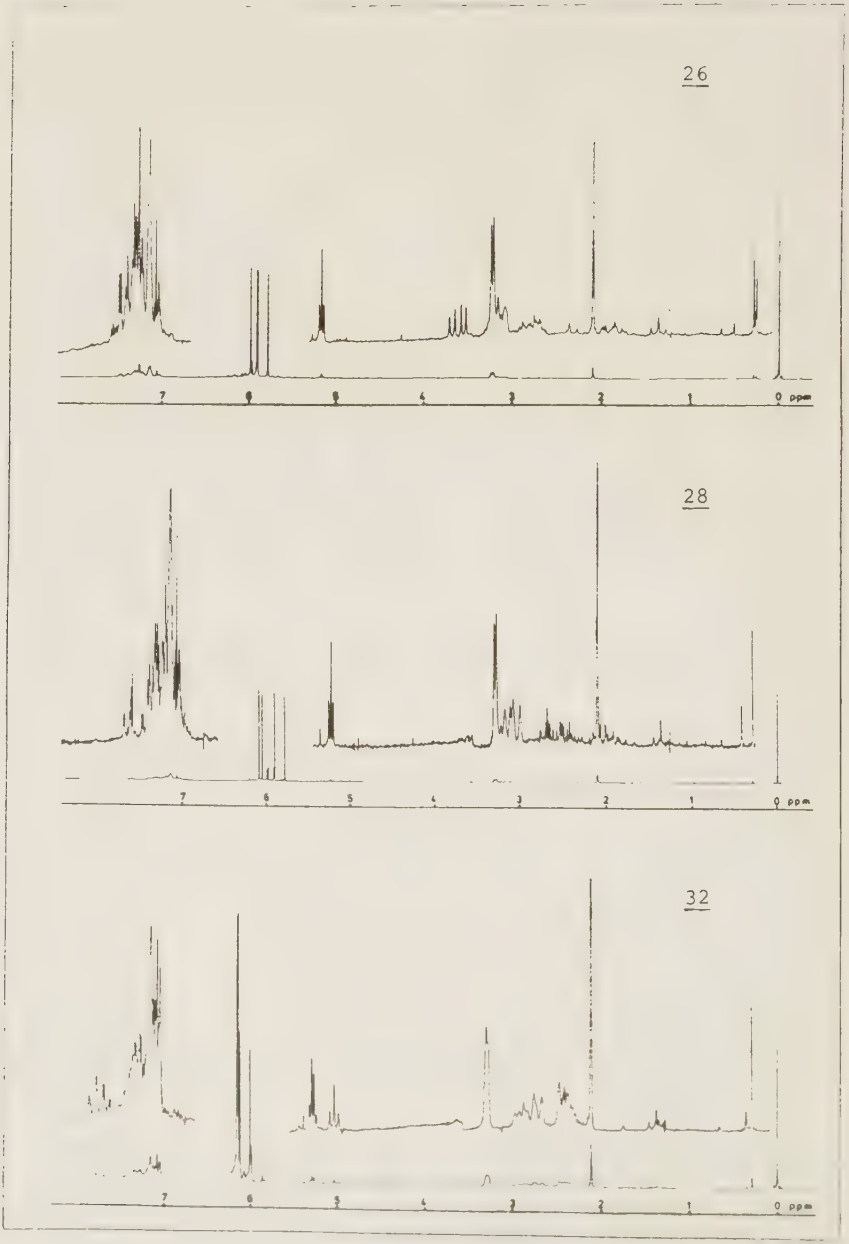
Das "Dimere" 28 ist ein Bestandteil des bei der Carbonylierung von Zirconaindan 7a bei 70°C erhaltenen Gemischs aus Zirconocen-Komplexen.

Anders als 28 reagiert das "Dimere" 26 schon bei Normaldruck rasch mit weiterem Kohlenmonoxid. Oberhalb von 0°C wird dabei ein Äquivalent Kohlenmonoxid aufgenommen. Das Produkt dieser Carbonylierung ist ein weiterer "dimerer" Komplex 32, der bei der Hydrolyse Anlaß zur Bildung eines Gemischs aus 52% 1-Indanon (20) und 48% 1-Tetralon (23) gibt. Die Bildung von Indanon 20 und die spektroskopischen Daten von 32 zeigen, daß auch in dieser Verbindung der Strukturteil A unverändert vorliegt. Die Bildung von 1-Tetralon (23) legt nahe, daß der Strukturteil B von 32 als Zirconiumenolat dieses Ketons zu beschrei-

Tabelle 4. Spektroskopische Daten der dimeren Reaktionsprodukte von Acyl-Komplex 24a

	Strukturteil A						Strukturteil B				
	IR[a]	^{1}H-/^{13}C-NMR[b]					^{1}H-/^{13}C-NMR[b]				
Nr.	C=C[a]	Cp		CH_2	CH	C-O	Cp		$PhCH_2$	CH_2	CH
26	1570	5.90	5.79	3.22(d[c])	5.16(t[c])		5.98	5.91	3.12(m)	2.26(m) 1.85(m)	3.61(d,d)
		113.8	113.6	35.7	103.4	163.0	109.9	107.3	36.1	21.4	93.9
28	1568	5.90	5.78	3.28(d)	5.23(t)		6.09	6.05	3.07(m)	2.79 bis	1.79(m)
		112.7	112.5	33.6	102.2	163.2	111.0	110.8	33.4	----[d]	58.3
32	1568[e]	6.11	6.00	3.27(d)	5.27(t) 5.24(t)		6.15	6.13	2.80(m)	2.35(m)	5.01(t[f])
		112.8	112.6	33.3	102.0 101.4	163.3	112.5	112.4	28.7	22.4	100.7[g]

[a] C=C Streckschwingungsbande, cm^{-1}. [b] ^{1}H-NMR-Spektrum in Benzol-D_6, ^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$, rel. TMS, δ-Skala, ppm. Zusätzlich werden die wenig charakteristischen Absorptionen der Aromaten beobachtet. [c] J_{HH} = 2.3 Hz. [d] Nicht eindeutig zuzuordnen. [e] IR (C=C Streckschwingungsbande), Strukturteil B: 1618 cm^{-1}. [f] J_{HH} = 4.5 Hz. [g] Absorption des quartärnären Alkenkohlenstoffs (C): δ = 152.8 ppm.


26
7
6
5
4
3
2
1
0 ppm
28
7
6
5
4
3
2
1
0 ppm
32
7
6
5
4
3
2
1
0 ppm

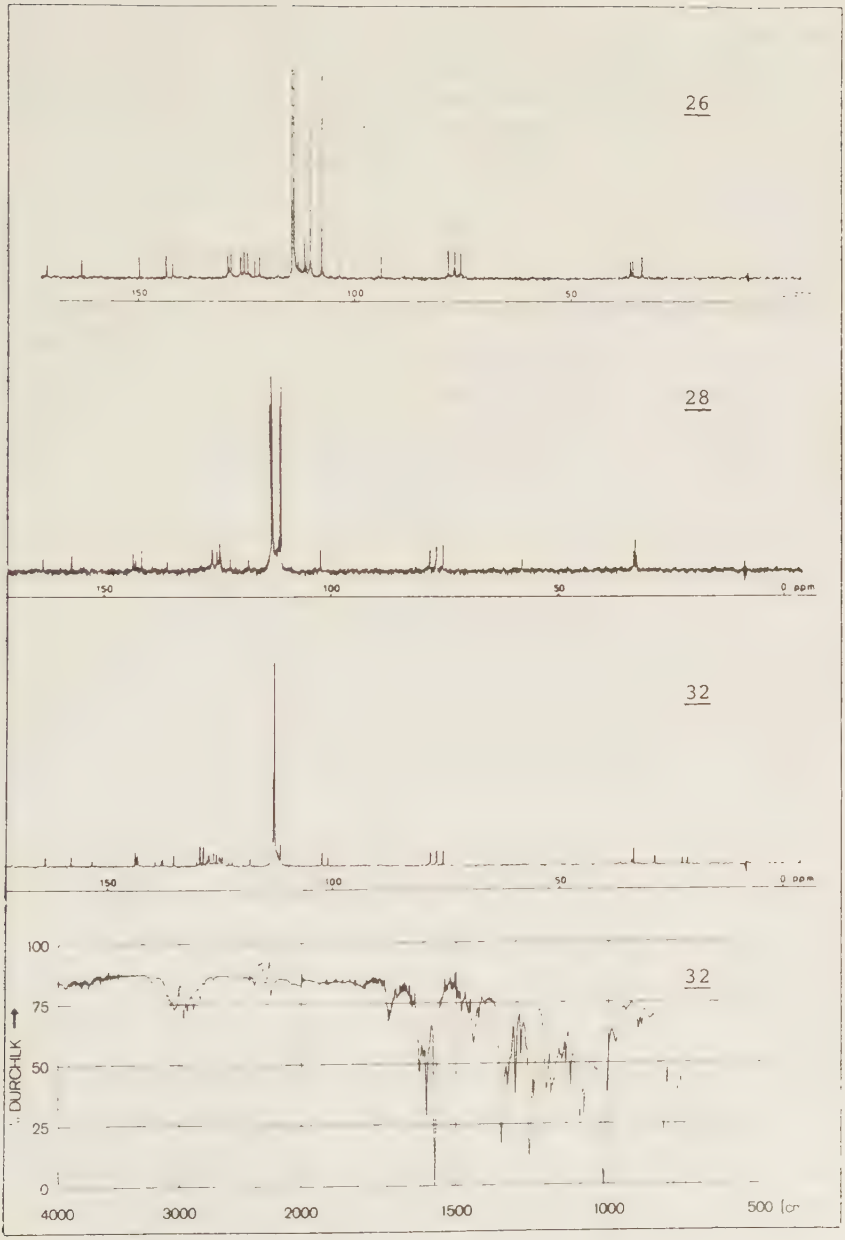

26
150
100
50
28
150
100
50
0 ppm
32
150
100
50
0 ppm
32
100
75
50
25
0
DURCHLK
4000
3000
2000
1500
1000
500 [cm

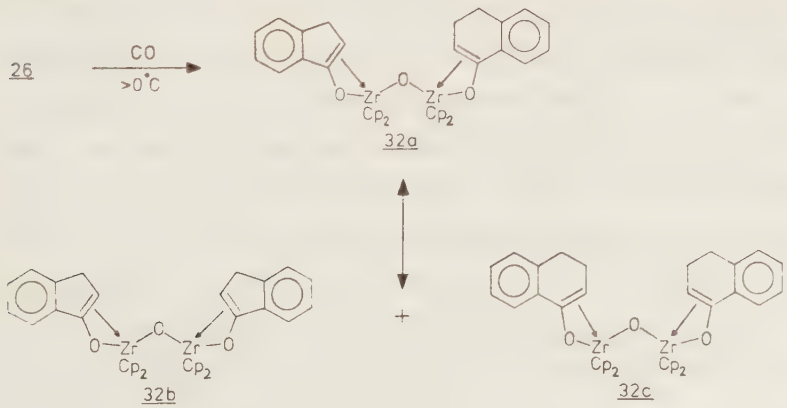
Abbildung 2, Seite 26. ^{1}H-NMR-Spektren (90 MHz, Benzol-D_6, rel. TMS) der "dimeren" Komplexe 26, 28 und 32.

Abbildung 3, Seite 27. ^{13}C-NMR-Spektren (22.63 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) der "dimeren" Komplexe 26, 28 und 32. IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) von 32.

---

ben ist. In der Tat zeigt das IR-Spektrum von 32 (Abbildung 3) eine weitere Enolat-Bande bei 1618 cm^{-1} neben der Indanonenolat--Bande bei 1568 cm^{-1}. Die Lage der Tetralonenolat-Bande bei höherer Wellenzahl läßt auf eine deutlich schwächere Bindung der C=C-Doppelbindung an das Zirconiumatom schließen. Das ^{1}H-NMR--Spektrum von 32 (Abbildung 2) enthält Hinweise, die darauf schließen lassen, daß 32 nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer Komplexe sehr ähnlicher Struktur ist. So sind statt eines Tripletts der =CH- Gruppe des Indanonenolatteils zwei gerade getrennte Tripletts bei δ = 5.27 und 5.24 im Verhältnis von 2:1 zu erkennen; außerdem ist das Dublett der benachbarten CH_2-Gruppe deutlich verbreitert. Auch das Triplett der =CH- Gruppe des Tetralonenolatteils in Strukturteil B bei δ = 5.01 zeigt eine Verbreiterung. Die beiden CH_2--Gruppen dieses Liganden absorbieren als breite Multipletts bei δ = 2.80 und 2.35. Auch 32 zeigt vier Singuletts für chemisch unterschiedliche Cp-Gruppen bei δ = 6.15, 6.13, 6.11 und 6.00. Dies kann als Beleg dafür gesehen werden, daß die Nichtäquivalenz der Cp-Gruppen von Strukturteil A (Indanonenolat) durch die Koordinierung der Enolat-Doppelbindung verursacht wird: ein chirales Zentrum, wie in 26 und 28, ist in 32 nicht vorhanden. Die große Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von Struk-

turteil A in allen "dimeren" Komplexen zeigt, daß der wechselseitige Einfluß der beiden Strukturteile auf ihre spektroskopischen Eigenschaften sehr gering ist. Dies zeigt sich auch im ^{13}C-NMR-Spektrum von 32 (Abbildung 3). Nur die "Aufspaltung" des Signals der =CH- Gruppe des Indanonenolat-Liganden in zwei Signale bei δ = 102.0 und 101.4 im Verhältnis von 1:2 weist auf das Vorhandensein mehrerer Komplexe hin. Die benachbarte CH_2--Gruppe absorbiert bei δ = 33.3, der quartärnäre Kohlenstoff der Indanonenolatgruppe bei δ = 163.3. Auch der Tetralonenolat-Ligand von Strukturteil B zeigt charakteristische Signale im ^{13}C--NMR-Spektrum. So absorbiert der quartärnäre Kohlenstoff bei δ = 152.8, der benachbarte olefinische Kohlenstoff bei δ = 100.7. Die Kohlenstoffe der beiden CH_2-Gruppen verursachen die Signale bei δ = 28.4 und 22.4. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum von 32 erkennt man vier diskrete Singuletts für Cp-Gruppen bei δ = 112.8, 112.6, 112.5 und 112.4 (Abbildung 3). Da als Hydrolyseprodukte nur Indanon 20 und Tetralon 23 auftreten, kann das beobachtete Gemisch 32 nicht aus Komplexen mit unterschiedlichen Liganden be-



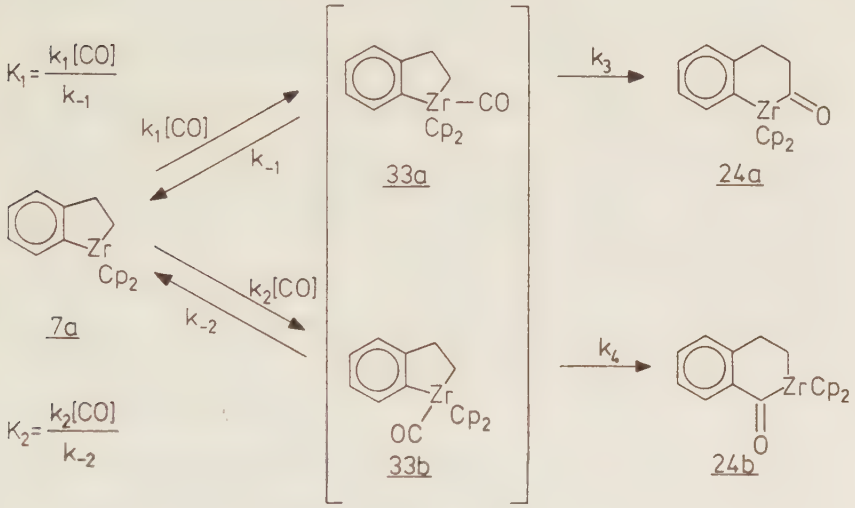
stehen. Das Auftreten von nur jeweils vier Signalen für unterschiedliche Cp-Gruppen in den NMR-Spektren weist darauf hin, daß die Strukturteile A und B nicht verändert werden. Wir vermuten daher, daß als Endprodukt der Carbonylierung von 26 ein Gemisch aus 32a (AB), 32b (AA) und 32c (BB) erhalten wird. Die "Dimeren" 32 sind Bestandteile der Produktgemische, die bei der Carbonylierung von Zirconaindan 7a bei 25°C und bei 70°C erhalten werden. Diese Gemische bestehen also aus je nach Temperatur verschieden zusammengesetzten Kombinationen von 26, 28 und 32. Die auf die Bildung des ersten "Dimeren" 26 folgenden Reaktionen beschränken sich auf den reaktiveren Strukturteil B. Der Indanonenolatzirconocen-Komplex A bleibt stets unverändert erhalten.

2.3. Der Mechanismus der C-C-Bindungsbildung

Die Carbonylierung des Zirconaindans 7a führt bei tiefen Temperaturen zur selektiven Bildung von 1-Zircona-2-tetralon 24a. Das Zirconiumatom in 7a besitzt, wie man aus zahlreichen Untersuchungen ableiten kann [9], ein Acceptororbital, das eine Koordinierung des eintretenden Kohlenmonoxidmoleküls in lateraler Position ermöglicht. Eine sterische Hinderung durch die fixierte Struktur des Fünfrings findet also nicht statt, was sich durch die milden Reaktionsbedingungen manifestiert. An unsymmetrisch substituierten Komplexen wie 7a bieten sich durch dieses Orbital zwei nicht äquivalente Positionen für eine Koordinierung von Kohlenmonoxid an, wodurch prinzipiell die Bildung

zweier verschiedener Acyl-Komplexe 24a und 24b möglich ist.

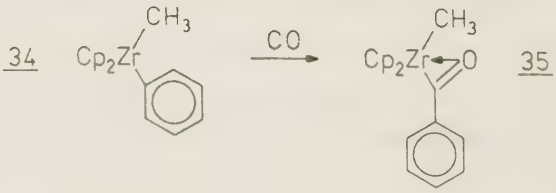
Schema 3. Prinzipiell mögliche Reaktionswege bei der Carbonylierung von Zirconaindan 7a.



Wie Schema 3 zeigt, erfolgt die Bildung der Acyl-Komplexe 24 aus Zirconaindan 7a und Kohlenmonoxid vermutlich in einer zweistufigen Reaktionsfolge [4,6]. Je nach den Reaktionsgeschwindigkeiten der konkurrierenden Einzelschritte dieser Carbonylierungsreaktion kann die beobachtete selektive Bildung von 24a auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Zur Verdeutlichung sollen zwei kinetisch extreme Grenzfälle diskutiert werden. Nimmt man an, daß die Reaktion der nicht direkt beobachtbaren, als Intermediärprodukte zu postulierenden Carbonyl-Komplexe 33 zu den Acyl-Komplexen 24 sehr schnell ist gegenüber der Rückreaktion zu Zirconaindan 7a ($k_3 \gg k_{-1}$; $k_4 \gg k_{-2}$), so wird die beobachtete Selektivität durch die unterschiedlichen

Geschwindigkeiten der Bildung der Intermediate 33a und 33b verursacht ($k_1 \gg k_2$). Hier könnten sich sterische Einflüsse bemerkbar machen. Eine Hinderung auf der Seite des Benzolrings in 7a würde zu einer bevorzugten Koordinierung von Kohlenmonoxid auf der Alkyl-Seite dieses Moleküls führen. Da jedoch die Aufnahme von Kohlenmonoxid bei der Carbonylierung des auf der Alkyl-Seite sterisch stark beanspruchten Norbornenaddukts 7e mit vergleichbarer Geschwindigkeit abläuft, scheinen uns sterische Gründe für die selektive Bildung von 24a wenig wahrscheinlich.

Der andere Extremfall ist, daß die Rückreaktion von 33 zu 7a sehr viel schneller ist als die Abreaktion zu 24 ($k_{-1} \gg k_3$; $k_{-2} \gg k_4$). In diesem Fall wird die Bildung der Acyl-Komplexe 24 bestimmt durch die Gleichgewichtskonstanten der Bildung von 33a und 33b (K_1/K_2), sowie die Geschwindigkeiten, mit denen die intermediären Carbonyl-Komplexe 33 zu den Acyl-Komplexen 24 abreagieren (k_3/k_4). Während bei der Bildung von 24a aus 33a eine Alkylgruppe zum Carbonylkohlenstoff wandert, bildet sich 24b durch die Wanderung einer Arylgruppe [4,6]. Eine generelle Aussage über die Geschwindigkeiten, mit denen Alkyl- relativ zu Arylgruppen bei solchen Carbonylierungsreaktionen wandern, kann nicht gemacht werden. Rosenfeldt fand bei der Carbonylierung von Methyl(phenyl)zirconocen 34 eine Selektivi-

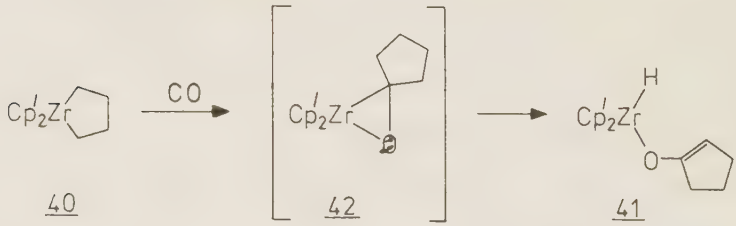


tät, die der von uns beobachteten genau entgegengesetzt ist: die Insertion von Kohlenmonoxid erfolgt hier ausschließlich in die Zirconium-C(Aryl)-Bindung unter Bildung von Methyl-(η^2-benzoyl)zirconocen 35 [21]. Auch die Vermutung, daß die Insertion von Kohlenmonoxid bei der Carbonylierung von 7a deshalb in die Zirconium-C(Alkyl)-Bindung erfolgt, weil diese schwächer ist als die Zirconium-C(Aryl)-Bindung [22a], wird durch diesen Versuch von Rosenfeldt widerlegt.

Die Diskussion der Konsequenzen des kinetischen Schemas 3 der Carbonylierung des Zirconaindans 7a zeigt, daß im vorliegenden System nicht unterschieden werden kann, ob die beobachtete Selektivität durch die Koordinierung von Kohlenmonoxid oder den nachfolgenden Wanderungsschritt bestimmt wird. Die beiden aufeinanderfolgenden Reaktionsschritte können im vorliegenden System nicht getrennt untersucht werden.

Die bei Temperaturen oberhalb von -30°C beobachtete Reaktion des Acyl-Komplexes 24a zum ersten "dimeren" Komplex 26 kann als eine Folge gut bekannter Reaktionsschritte formuliert werden. Im Gegensatz zu den offenkettigen, sehr stabilen η^2-Acylzirconocen-Komplexen [8] zeigt der cyclische Acyl-Komplex 24a offensichtlich schon unter sehr milden Reaktionsbedingungen wie erhofft eine weitere C-C-Verknüpfung. Es ist die Bildung des entsprechenden Ketons, hier des 1-Indanons (20), zu vermuten. Dieses wird im vorliegenden Fall, anders als bei entsprechenden Titanocenverbindungen [23], jedoch nicht in Freiheit gesetzt, sondern bleibt an das Zirconocenfragment gebunden $^{\oplus}$. Wir nehmen an, daß dieses Keton nicht wie üblich nur über den

Carbonylsauerstoff an das Zirconiumatom gebunden ist, sondern postulieren die Bildung eines η^2-Ketonzirconocen-Komplexes. Schreibt man diesem η^2-Indanon-Komplex eine Reaktivität analog der eines isomeren Metall-Alkyls - in diesem Falle eines Metallaoxirans 36 - zu [8], so bietet sich in einer ß-Hydrid-Eliminierung [24] ein attraktiver Weg zur Abreaktion dieses nicht direkt beobachteten Intermediärprodukts an. Als Reaktionsprodukt wird der Indanonenolat-Hydrid-Komplex 37 erwartet (Schema 4). Bercaw gelang bei der Carbonylierung von Permethylzirconocen-Komplex 40 die Isolierung eines entsprechenden Enolat--Hydrids 41 und postulierte einen analogen Reaktionsverlauf [5b].



40 42 41

Das von uns angenommene Hydrid 37 (Schema 4) kann zwar nicht direkt isoliert werden, wird aber an der typischen Reaktionsweise einer solchen Verbindung bei der Thermolyse des Acyl--Komplexes 24a in Gegenwart des Abfängers Acetophenon erkannt. Die Isolierung des Reduktionsprodukts 1-Phenylethanol 27 nach der Hydrolyse läßt auf eine Addition des Hydrids 37 an die

---

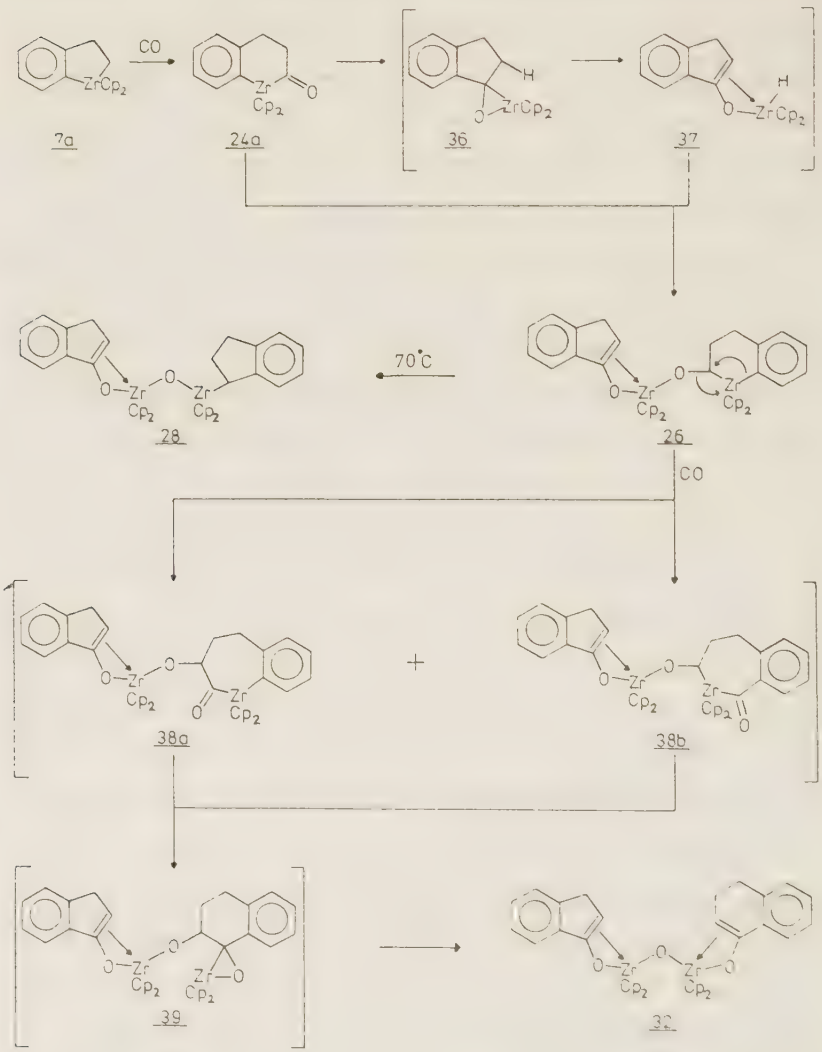
⊕ Die im Vergleich zur Titan-Sauerstoff-Bindung höhere Stärke der Zircon--Sauerstoff-Bindung könnte der Grund sein, aus dem die Freisetzung solcher Liganden an Zirconocen-Komplexen nicht beobachtet wird [22].

Carbonyldoppelbindung des Acetophenons schließen [25]. Auch in Abwesenheit eines zugesetzten Abfangreagenzes ist der Hydrid--Komplex 37 nicht stabil, sondern reagiert mit dem Ausgangsmaterial 24a. Durch die Addition eines Moleküls des Hydrid--Komplexes 37 an die Carbonylfunktion des Acyl-Komplexes 24a [26] bildet sich direkt das erste "dimere" Reaktionsprodukt 26 (Schema 4).

Die Umlagerung des "Dimeren" 26 in den isomeren Komplex 28 bei 70°C kann formal als gekoppelte 1,2-Wanderung zweier Gruppen entlang einer Zirconium-Kohlenstoff-Bindung betrachtet werden (Schema 4). Dabei wandert eine Zirconoxigruppierung vom Kohlenstoff zum Zirconiumatom und eine Arylgruppe entlang derselben Bindung in entgegengesetzter Richtung. Solche häufig als $(1,2)^2$-Umlagerungen bezeichneten Reaktionen sind aus der Chemie von Bor, Aluminium und Silicium gut bekannt [27]. Augenscheinlich werden solche Umlagerungsprozesse durch die Ausbildung thermodynamisch vorteilhafter Bindungen elektropositiver Metalle zu elektronegativen Gruppierungen (hier: Zr-O) begünstigt.

Für Reaktionen an Übergangsmetallen der Gruppe IV, bei denen es zur Kupplung zweier Kohlenmonoxidmoleküle kommt, sind in letzter Zeit neuartige Reaktionsschritte formuliert worden, wie zum Beispiel die Dimerisierung von intermediären Zirconoxicarbenen [5b]. Im Verlauf der durch die Carbonylierung von Zirconaindan 7a eingeleiteten Reaktionen wird die Verbindung 32 erhalten, in deren Tetralonenolat-Ligand zwei aus Kohlenmonoxid stammende Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind.

Schema 4. Vorgeschlagener Ablauf der Carbonylierung von Zirconaindan 7a.

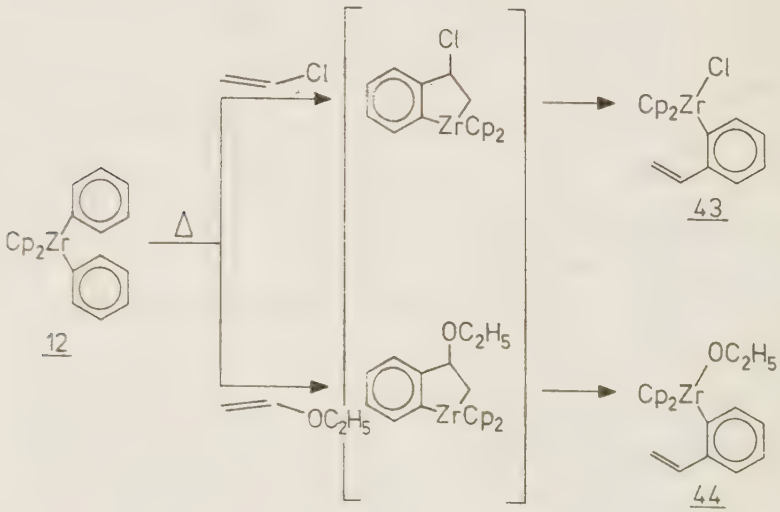


Auch zur Erklärung dieses Folgeprodukts des primär gebildeten Komplexes 26 reicht nach unserer Meinung eine Folge von konventionellen Reaktionsschritten aus, die an zahlreichen unabhängigen Beispielen belegt sind. Im Prinzip wird bei der Reaktion von 26 mit Kohlenmonoxid eine Reaktionsfolge durchlaufen, die der bei der Bildung von 26 aus Zirconaindan 7a entspricht. Auch das Zirconiumatom im Metallacyclus des "Dimeren" 26 ist, wie das in Zirconaindan 7a, unsymmetrisch substituiert. Folglich können wieder zwei unterschiedliche Acyl-Komplexe, 38a und 38b (Schema 4), durch weitere Kohlenmonoxidinsertion in die noch vorhandenen Zirconium-Kohlenstoff-σ-Bindungen gebildet werden. Eine Isolierung oder Charakterisierung der tatsächlich gebildeten Acyl-Komplexe ist uns bei der erst oberhalb 0°C ablaufenden Reaktion nicht gelungen. Eine Aussage, ob nur einer der beiden möglichen Acyl-Komplexe 38a und 38b gebildet wird, oder ob beide als Intermediärprodukte auftreten, kann daher nicht getroffen werden. Die veränderten Verhältnisse des Sechsrings 26 gegenüber dem Fünfring 7a lassen einen Ausschluß der Bildung von 38b nicht zu.
Die der Bildung der Acyl-Komplexe 38 folgende Wanderung des Aryl-Liganden in 38a bzw. des Alkyl-Liganden in 38b zum Carbonylkohlenstoff führt zur Bildung des von uns auch hier postulierten Metallaoxirans 39. Im Gegensatz zu 36 ist bei 39 neben einer ß-Hydrid-Eliminierung auch eine ß-Zirconoxi-Eliminierung möglich. Die Bildung einer weiteren, thermodynamisch begünstigten Zirconium-Sauerstoff-Bindung scheint uns den Ausschlag zugunsten der Bildung von 32 zu geben. Wir fanden bei

einer überprüfenden Untersuchung, daß bei der Wahl zwischen der ß-Eliminierung von Wasserstoff und der eines elektronegativeren Substituenten stets der letzteren der Vorzug gegeben wurde. Selbst unter Bedingungen, bei denen an entsprechenden Komplexen ohne elektronegative Substituenten keinerlei ß-Hydrid-Eliminierung zu beobachten war, fand eine rasche Eliminierung des elektronegativen Substituenten statt [*].

---

[*] Die Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Vinylchlorid bzw. Vinylethylether führt zur Bildung der o-Styryl-Komplexe 43 und 44. Zwischenprodukte konnten nicht beobachtet werden, doch ist zu vermuten, daß zunächst ein Zirconaindan gebildet wird, das durch ß-Eliminierung zu den beobachteten Produkten reagiert.



Eine ß-Hydrid-Eliminierung konnte an keinem der untersuchten Zirconaindane 7a-j festgestellt werden.

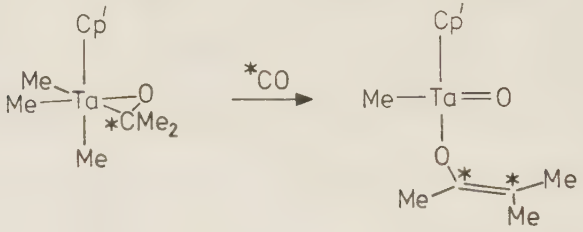
Der in Schema 4 gezeigte, von uns vorgeschlagene Verlauf der einzelnen Reaktionen enthält keinerlei neuartige, nicht durch unabhängige Beispiele belegte Reaktionsschritte. Durch eine Folge von konventionellen, aus der Chemie von Organometallverbindungen gut bekannten Reaktionen, können alle beobachteten Produkte, einschließlich 32, erklärt werden.

Eine Schlüsselposition in diesem Schema nehmen die von uns postulierten Zirconaoxirane 36 und 39 ein. Ihre Bildung ist verbunden mit der Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome, die im Falle von 39 beide aus Kohlenmonoxid stammen. Im Verlauf der beschriebenen Untersuchungen gelang es leider nicht, einen Vertreter dieser interessanten Spezies zu isolieren. Die attraktive Möglichkeit, durch ß-Eliminierung zu einem weniger gespannten Molekül abzureagieren, verhinderte eine direkte Charakterisierung. Beispiele zeigen jedoch, daß unter geeigneten Bedingungen eine Isolierung von Metallaoxiranen möglich ist [8,28]. Die bekannten Eigenschaften zeigen, daß diese Verbindungen sowohl als Metallaoxirane 45 als auch als η^2-Keton-Komplexe 46 beschrieben werden können. Je nach Bedingungen treten Reaktionen ein, die charakteristisch für die eine oder andere Grenzstruktur sind [8].

45 46

Dies läßt erwarten, daß eine Carbonylierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung in 45 prinzipiell möglich ist.

Wood und Schrock beobachteten bei der Carbonylierung des Tantalaoxirans 47 die Bildung des Enolat-Komplexes 48 [29].



47 48

Als einen möglichen Mechanismus für die Bildung von 48 formulieren sie die Insertion von Kohlenmonoxid in die Tantal--Kohlenstoff-Bindung des Oxiranrings von 47.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wollen wir versuchen, stabile Zirconaoxirane darzustellen und zu charakterisieren. Durch Carbonylierungsversuche soll untersucht werden, ob die Insertion von Kohlenmonoxid in die Zirconium-Kohlenstoff-Bindung eines Zirconaoxirans direkt experimentell nachweisbar ist.

3. Darstellung und Eigenschaften zweikerniger η^2-Aldehyd--Komplexe.

3.1. Synthese und Struktur.

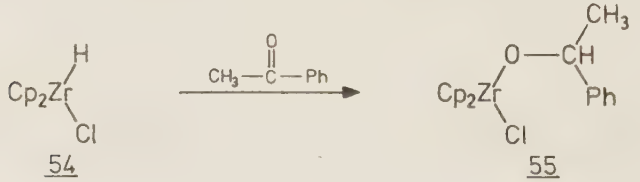
Wesentliches Strukturmerkmal von Zirconaoxiranen (η^2-Aldehyd--Zirconiumkomplexen) ist der aus Zirconium, Sauerstoff und Kohlenstoff gebildete Dreiring. Es erschien uns daher sinnvoll, zur Darstellung von Zirconaoxiranen von Verbindungen auszuge-

hen, die bereits eine ähnliche Anordnung dieser Elemente besitzen. Bekannte Beispiele mit einem solchen Strukturmerkmal sind die Acylzirconocen-Komplexe 50, die durch die Carbonylierung von Alkyl- und Arylzirconocen-Komplexen gut zugänglich sind [7,30]. Durch die Übertragung eines hydridischen Wasserstoffs auf den Carbonylkohlenstoff des η^2-Acyl-Liganden von 50 könnten Zirconaoxirane 51 gebildet werden.

Wir haben Acylzirconocen-Komplexe mit einer Reihe von Hydriden umgesetzt, aber nur bei der Reaktion mit Zirconocendihydrid (52) hinreichend einfach zusammengesetzte Produkte isolieren können, deren Konstitutionsaufklärung gelang.

Die Reaktion von (η^2-Acetyl)bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumchlorid (50a) mit Zirconocendihydrid (52) führte zur Isolierung der Verbindung 53a. Beim Umkristallisieren aus Toluol/Pentan bildet 53a durchscheinende, blaßviolette Rauten, die sich oberhalb 150°C unter Gasentwicklung zersetzen, ohne zu schmelzen. Auch bei der Hydrolyse mit wässriger Salzsäure tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Durch eine positive Knallgasprobe wurde nahegelegt, daß es sich bei diesem Gas um Wasserstoff handelt. Als weitere Hydrolyseprodukte wurden Zirconocendichlorid (16) und Ethanol erhalten. Die Bildung des Alkohols bei der Hydrolyse wurde von uns als erster Hinweis

darauf verstanden, daß 53a als ein Zirconaoxiran zu beschreiben ist [8]. Zu unserer Überraschung zeigten die weiteren Untersuchungen, daß in 53a kein Chloratom vorhanden ist. Durch eine Umsetzung des unlöslichen Rückstands, der bei der Synthese von 53a anfällt, mit Acetophenon konnte nachgewiesen werden, daß neben 53a ein Äquivalent Zirconocen(hydrid)chlorid (54) gebildet wird [25].



54 55

Die Bildung von 54 bei der Reaktion von Zirconocendihydrid (52) mit (η^2-Acetyl)zirconocenchlorid (50a) legt nahe, daß ein Ligandenaustausch, Chlorid gegen Hydrid, im Verlauf der Reaktion stattfindet [24].

Um zu entscheiden, ob 53a tatsächlich als Zirconaoxiran zu beschreiben ist, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [⊕]. Die kristallographische Elementarzelle enthält vier verschiedene Moleküle 53a. Je zwei unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Cp-Gruppen und können in erster Näherung als η^5-Cyclopentadienyl-Rotamere aufgefaßt werden; beide sind also chemisch äquivalente Beschreibungen des Komplexes 53a; Abbildung 4 zeigt eine der beiden möglichen For-

---

⊕ Die Röntgenstrukturanalyse wurde von C.Krüger durchgeführt. Experimentelle Details sind daher nicht Teil dieser Arbeit.

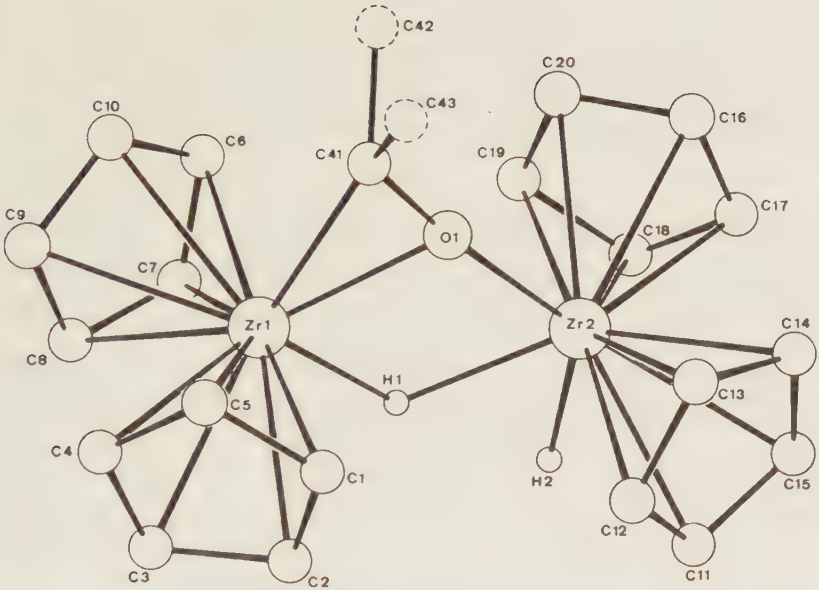


Abbildung 4. Molekulare Geometrie von 53a.

men. Die Methylgruppe an C41 kann zwei verschiedene Positionen (C42 oder C43) einnehmen. Dies läßt darauf schließen, daß an C41 ein nicht beobachtetes Wasserstoffatom gebunden ist. Durch dieses angenommene Chiralitätszentrum ist die Bildung von je zwei Enantiomeren möglich, die sich durch die relative Anordnung der Methylgruppe in der Röntgenstruktur unterscheiden. 53a ist ein zweikerniger Metallkomplex, der formal durch die Anlagerung eines Moleküls Zirconocendihydrid (52) an eine Metallaoxiraneinheit gebildet wird.

Die beiden Zirconiumatome, die bei der Röntgenstrukturanalyse lokalisierten Hydrid-Liganden und die "Carbonylgruppe" des

53a

Acetaldehyd-Liganden sind praktisch koplanar angeordnet. Die Bindungslängen und Winkel der beiden Zirconocen-Gruppierungen sind vergleichbar mit denen anderer Zirconocen-Komplexe [15b]. Die Hydrid-Liganden sind in cis-Anordnung an Zirconiumatom 2 gebunden. Die etwa gleich langen Bindungen des überbrückenden Wasserstoffs zu den beiden Zirconiumatomen sind mit ca. 2.0 Å deutlich länger als die Bindung des terminalen Hydrids mit ca. 1.7 Å. Besonders interessant sind die Bindungsverhältnisse der Aldehydbrücke. Die beiden fast gleich langen Zirconium-Sauerstoff-Bindungen sind mit 2.123 Å (Zr1-O1) und 2.137 Å (Zr2-O1) gegenüber denen in $(Cp_2ZrCl)_2O$ um etwa 0.2 Å aufgeweitet [31b], aber deutlich kürzer als die Zirconium-Sauerstoff-Bindung in dem von Floriani et al. untersuchten Acyl-Komplex 50d (Zr-O = 2.29 Å) [7c]. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist mit 1.404 Å erheblich länger als die vergleichbarer Komplexe [31c] und auch gegenüber der C=O-Bindung des freien Liganden (1.22 Å) stark aufgeweitet. Demgegenüber weist die Zirconium-Kohlenstoff-Bindung (Zr1-C41) mit 2.275 Å einer mit den Längen anderer Zr-C--σ-Bindungen vergleichbaren Wert auf [7c,31a]. Ein Vergleich dieser Bindungsabstände und der Winkel innerhalb des Metallacyclus (C-Zr-O: 37.0°, Zr-O-C: 77.4°, O-C-Zr: 65.6°) mit den Daten bekannter Metallaoxirane [28] zeigt, daß 53a als Beispiel

für ein Zirconaoxiran beschrieben werden kann, das durch die Anlagerung eines Moleküls Zirconocendihydrid (52) leicht verzerrt wird. 53a ist als μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Acetaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumhydrid][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] zu beschreiben.

Die Struktur von 53a findet ihren Ausdruck in den spektroskopischen Eigenschaften dieses zweikernigen Zirconocen-Komplexes. Neben anderen Signalen zeigt das IR-Spektrum von 53a (Abbildung 5) die für die Zirconocen-Gruppierung charakteristischen Banden [14] bei 3100, 1438 und 1015 cm^{-1}. Die beiden Hydrid-Liganden zeigen ihre Anwesenheit durch die charakteristischen breiten Banden bei 1540 und 1330 cm^{-1}, die schon bei anderen Zirconiumhydriden beobachtet wurden [5,32]. Oberhalb von 1600 cm^{-1} ist kein Signal in dem für Carbonylgruppen charakteristischen Bereich zu erkennen, was mit den Beschreibungen anderer Metallaoxirane übereinstimmt [8,28,29]. Die durch das chirale Zentrum am Kohlenstoff der Acetaldehydbrücke chemisch unterschiedlichen Cp-Gruppen zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 53a (Abbildung 5) drei Singuletts bei δ = 5.62, 5.52 und 5.32 im Intensitätsverhältnis von 1:1:2. Die Methylgruppe absorbiert als Dublett bei δ = 1,56. Die Lage des zu einem Quartett aufgespaltenen Signals des Protons der OCH-Gruppierung bei δ = 2.54 ist charakteristisch für ein Metallaoxiran. Die metallacyclischen Protonen η^2-gebundener Aldehyde absorbieren nicht, wie für aldehydische Protonen üblich, bei $\delta > 8$, sondern bei wesentlich höherem Feld [28f,g]. Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Hydrid-Liganden spiegeln sich in den chemischen

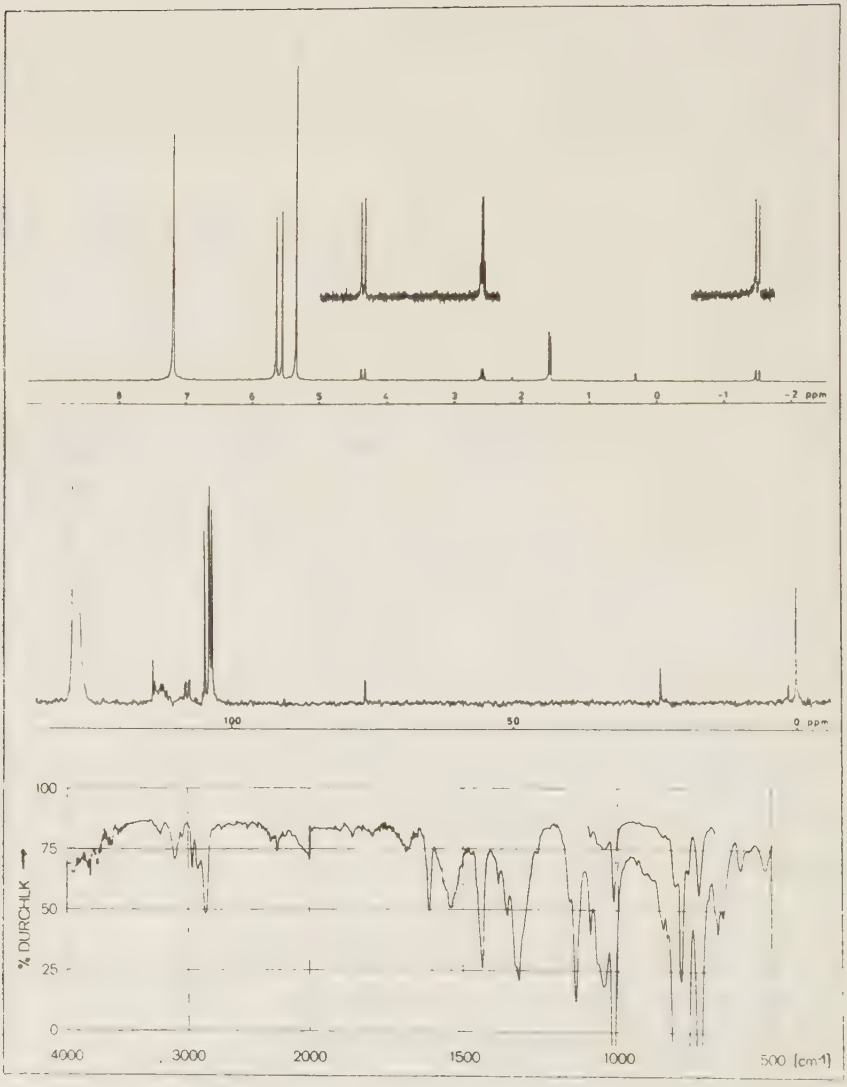
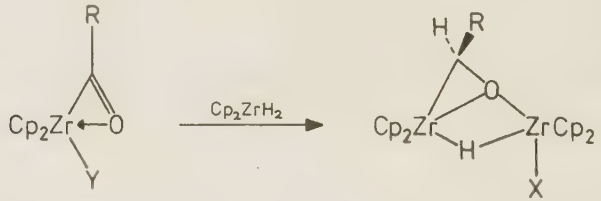


Abbildung 5. ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz, Benzol-D_6, rel. TMS), ^{13}C-NMR--Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) und IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) von 53a.

Verschiebungen der Signale dieser Protonen wieder. Dem überbrückenden Wasserstoff kann durch Vergleich mit anderen Zirconocenhydriden das Signal bei δ = -1.50, dem terminalen Hydrid das bei δ = 4.32 zugeordnet werden [5a,16,32]. Die beiden Signale der in cis-Anordnung an ein Zirconiumatom gebundenen Hydride spalten durch geminale Kopplung in Dubletts mit $^{2}J_{HH}$ = 13.8 Hz auf. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum von 53a (Abbildung 5) erkennt man Signale für vier chemisch unterschiedliche Cp-Gruppen bei δ = 107.4, 104.0, 103.8 und 103.4. Das im "gated-decoupled"--Spektrum zu einem Quartett mit $^{1}J_{CH}$ = 123 Hz aufspaltende Signal bei δ = 24.0 ordnen wir dem Kohlenstoff der Methylgruppe zu. Der Kohlenstoff des Metallacyclus absorbiert, wie schon das daran gebundene Proton im ^{1}H-NMR-Spektrum, bei wesentlich höherem Feld als für freie Aldehyde und Acyl-Komplexe [7] üblich. Die beobachtete Absorption dieses C-Atoms bei δ = 76.1 ist vergleichbar mit der anderer η^2-Aldehyd-Komplexe [28f,29]. Unter "gated-decoupled"-Bedingungen spaltet das Signal zu einem Dublett mit $^{1}J_{CH}$ = 148 Hz auf, woraus sich formal eine $sp^{2.4}$-Hybridisierung dieses Kohlenstoffs errechnet [33a]. Die beobachtete Kopplungskonstante kann als Ausdruck des Dreiringcharakters der Cp_2Zr(aldehyd)-Gruppierung gesehen werden und erweist sich als charakteristisch für diese Struktureinheit [33b,43]. Die Struktur und die spektroskopischen Daten von 53a zeigen, wie auch die Bildung von Wasserstoff und Ethanol bei der Protolyse, daß in diesem zweikernigen Komplex die Eigenschaften eines Zirconocenhydrids und die eines Zirconaoxirans miteinander kombiniert sind.

Ausgehend von Zirconocendihydrid (52) und verschiedenen Acyl-Komplexen 50 wurden weitere zweikernige Verbindungen mit Eigenschaften ähnlich denen des Zirconaoxirans 53a erhalten. Die Bildung der entsprechenden Alkohole bei der Protolyse und die spektroskopischen Daten (Tabelle 5) zeigen, daß alle diese Verbindungen 53 als μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Aldehyd)-μ-hydrido-zirconocen-Komplexe zu beschreiben sind.



50 53

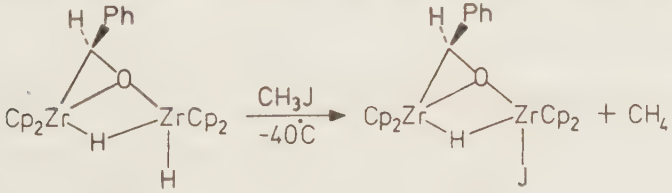
Verb.	R	Y
50a	CH_3	Cl
50b	Ph	J
50c	C_2H_5	Cl
50d	CH_3	CH_3
50e	Ph	Ph

Verb.	R	X
53a	CH_3	H
53b	Ph	H
53c	C_2H_5	H
53d	CH_3	CH_3
53e	Ph	Ph

Während die Halogen-Liganden bei der Reaktion von 50b und 50c mit Zirconocendihydrid (52) wie schon zuvor gegen einen Hydrid-Liganden ausgetauscht werden, sind die Kohlenwasserstoff--Liganden der Komplexe 50d und 50e (Methyl- und Phenyl-Ligand) in den zweikernigen Metallaoxiranen 53d und 53e unverändert vorhanden. Dies spricht dafür, daß die Addition des Hydrids 52 an die Carbonyldoppelbindung der Acyl-Komplexe 50, und damit die Bildung der Metallaoxiranstruktur, unabhängig ist vom

Austausch der Halogen-Liganden gegen die Hydrid-Liganden.

Die beiden verschieden gebundenen Hydrid-Liganden der zweikernigen Zirconocen-Komplexe 53a-c sind chemisch sehr unterschiedlich. Die abgestufte Reaktivität der Zr-H-Bindungen läßt sich zum Beispiel bei der Umsetzung mit Halogenkohlenwasserstoffen demonstrieren. Gibt man bei -78°C Methyljodid zu einer Lösung des μ-Benzaldehyd-Komplexes 53b in Toluol-D_8, so kann man ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Bildung eines neuen Komplexes 56a beobachten, der sich oberhalb von -30°C zu nicht identifizierten Produkten zersetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 56a (Toluol-D_8, rel. TMS, -30°C, Tabelle 5) zeigt vier Singuletts für chemisch unterschiedliche Cp-Gruppen bei δ = 6.01, 5.80, 5.63 und 5.14. Bei δ = 4.07 beobachtet man ein etwas verbreitertes Singulett, das dem "aldehydischen" Proton zugeordnet werden kann. Das ebenfalls etwas verbreiterte Singulett bei δ = -0.30 könnte durch einen μ-Hydrido-Liganden verursacht werden [5a,16,32]. Die fehlende Aufspaltung dieses Signals weist darauf hin, daß das terminale Hydrid bei der Reaktion von 53b mit Methyljodid gegen einen Jodid-Liganden ausgetauscht wurde. Die gleichzeitig zur Bildung von 56a beobachtete Entstehung von Methan spricht ebenfalls für die vorgeschlagene Reaktion.



53b 56a

Tabelle 5. Ausgewählte Eigenschaften der μ-Aldehyd-μ-Hydrido-Komplexe 53 und 56.

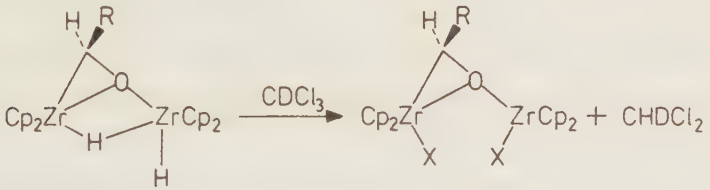
				^{1}H-NMR-Spektrum[a]					^{13}C-NMR-Spektrum[a]			IR-Sp.[b]
			$Fp_{Zers.}$				$^2J_{HH}$[c](Hz)				$^1J_{CH}$[d](Hz)	
Verb.	R	X	(^oC)	Cp	Zr-X	Zr-H-Zr		CHR	Cp	CHR		Hydride
53a	CH_3	H	150	5,62 5.52 5.32 5.32	4.32	-1.50	13,8	2.54	104.7 104.0 103.8 103.4	76.1	148.0	1540 1330
53b	Ph	H	155	5,73 5.48 5.37 5.12	4.39	-1.31	13.4	3.58	105.5 105.4 104.4 104.1	80.5	156.6	1545 1355
53c	C_2H_5	H	125	5.58 5.52 5.31 5.29	4.30	-1.53	13.9	2.30	104.9 104.1 103.7 103.4	----	-----	1545 1340
53d	CH_3	CH_3	120	5.59 5.53 5.38 5.35	0.56	-0.60	----	2.54	109.6 109.0 103.9 103.4	72.7	-----	1435
53e[e]	Ph	Ph	---	5.73 5.68 5.48 5.22	----	-0.07	----	3.93	----- -----	----	-----	1460
56a[f]	Ph	J	---	6.01 5.80[g] 5.63 5.14	----	-0.30	----	4.07	----- -----	----	-----	----
56b[f]	Ph	Cl	---	6.20 5.98[h] 5.74 5.33	----	+0.27	----	4.17	----- -----	----	-----	----

[a] in Benzol-D_6, rel. TMS, δ-Skala. [b] in Benzol-D_6, kompensiert, cm^{-1}. [c] Geminale Kopplung der Hydrid-Liganden in Hz. [d] Kopplung des aldehydischen Kohlenstoffs (CHR). [e] Die Verbindung ist ein orangebraunes Öl. [f] Die Verbindungen wurden in situ dargestellt und sind bei Raumtemperatur nicht beständig. [g] Das ^{1}H-NMR-Spektrum wurde bei -30°C in Toluol-D_8 aufgenommen. [h] Bei -50°C in Toluol-D_8 aufgenommen.

Aufgrund der ^{1}H-NMR-Daten von 56a (Tabelle 5) nehmen wir an, daß der μ-Benzaldehyd-Ligand und damit der Metallaoxiranring, unverändert erhalten ist.

Führt man die entsprechende Umsetzung von 53b mit Chloroform durch, so beobachtet man einen sehr ähnlichen Reaktionsverlauf. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des gebildeten Komplexes 56b legt nahe, daß hier der terminale Hydrid-Ligand gegen einen Chlorid-Liganden ausgetauscht wird (Tabelle 5).

Gibt man bei -78°C zwei Äquivalente Chloroform zu einer Lösung eines der Dihydride 53a-c und erwärmt auf Raumtemperatur, so beobachtet man die Bildung der Dichloride 57. Es werden unter diesen Bedingungen beide Hydrid-Liganden gegen Chlorid-Liganden ausgetauscht.



53 57

X=Cl; R=CH_3[a]; Ph[b]; C_2H_5[c]

Bei Verwendung von Deuterochloroform kann als weiteres Reaktionsprodukt Monodeuteromethylenchlorid ($CHDCl_2$) identifiziert werden. Aus den spektroskopischen Daten und dem chemischen Verhalten kann für die Komplexe 57 eine Zusammensetzung entsprechend den besonderen Strukturmerkmalen der röntgenographisch untersuchten Verbindung 53a abgeleitet werden. Im IR-Spektrum von 57a (Benzol-D_6, kompensiert) ist oberhalb von

1600 cm^{-1} keine Carbonylbande zu erkennen. Die durch das chirale Zentrum am "aldehydischen" Kohlenstoff chemisch unterschiedlichen Cp-Gruppen absorbieren im ^{1}H-NMR-Spektrum (Toluol-D_8, rel. TMS, -57°C ⊕) bei δ = 6.07, 6.01 und 5.61 als Singuletts im Intensitätsverhältnis von 1:1:2. Die Methylgruppe gibt Anlaß zu dem Dublett bei δ = 1.73. Die Lage des zu einem Quartett aufgespaltenen Signals des "aldehydischen" Protons bei δ = 3.23 ist charakteristisch für diese η^2-Aldehyd-Komplexe. Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 57a (Benzol-D_6, rel. TMS, 25°C ⊕) findet man nur breite Signale im für Cyclopentadienylgruppen charakteristischen Bereich um δ = 112. Das Signal der Methylgruppe bei δ = 25.1 spaltet unter "gated-decoupled"-Bedingungen zu einem Quartett mit $^1J_{CH}$ = 122.9 Hz auf. Der Kohlenstoff der OCH--Gruppierung absorbiert bei δ = 88.4 und spaltet zu einem Dublett mit $^1J_{CH}$ = 152.5 Hz auf. Lage und Kopplungskonstante dieses Kohlenstoffs sind charakteristisch für ein Metallaoxiran. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten des Dichlorids 57a mit denen des röntgenographisch charakterisierten Dihydrids 53a (Tabellen 5 und 6) zeigt, daß diese Verbindung den Zirconaoxiranen zuzuordnen und als μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Acetaldehyd)--bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumchlorid] zu bezeichnen ist.

Die Spektren der durch Ligandenaustausch erhaltenen Dichloride 57 unterscheiden sich von denen der Dihydride 53 vornehm-

---

⊕ Die NMR-Spektren der Komplexe 57 sind temperaturabhängig. Dieses Phänomen wird unter 3.2. beschrieben.

lich durch das Fehlen der für die Hydrid-Liganden charakteristischen Signale, während die der Cp-Gruppen und der μ-Aldehyd-Liganden eine große Übereinstimmung zeigen (Tabellen 5 und 6). Wir schließen daraus, daß alle dargestellten Dichloride 57a-c als Zirconaoxirane zu beschreiben sind. Die bei Raumtemperatur stabilen η^2-Aldehydzirconocen-Komplexe 57 zeigen, daß die μ-Hydridbrücke der Dihydride 53 keinen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des Zirconaoxiranrings hat. Auch ohne diese zusätzliche räumliche Fixierung ist der Metallacyclus stabil.

Ersetzt man formal die Methylgruppe des μ-Acetaldehyd überbrückten Dichlorids 57a durch ein Wasserstoffatom, so erhält man den Komplex 58a, der bereits von Floriani et al. bei der Carbonylierung von Zirconocen(hydrid)chlorid (54) isoliert worden ist [34]. Wir nehmen an, daß 58a nicht die von Floriani vorgeschlagene offenkettige Struktur besitzt, sondern ebenfalls als Metallaoxiran zu beschreiben ist. Ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von 58a mit denen der Verbindungen 53 und 57 begründet diese Annahme. 58a zeigt in seinem IR-Spektrum keine Carbonylbande oberhalb von 1600 cm^{-1}. Da 58a im Gegensatz zu zum Beispiel 57a kein chirales Zentrum besitzt, unterscheiden sich die Cp-Gruppen nur durch die Anordnung der Formaldehydbrücke. Sie geben im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3/CHFCl_2$, 1:4, rel. TMS, -140°C $^{\Phi}$) Anlaß zu zwei Singuletts bei δ = 6.32 und 5.89 im Intensitätsverhältnis von 1:1. Das Signal der Methylenprotonen konnte unter den beschriebenen Bedingungen nicht beobachtet werden; in einem bei Raumtemperatur aufgenommenen

Tabelle 6. Eigenschaften der μ-(O-η^1 : 1-O-η^2-Aldehyd)-Komplexe 57 und 58.

				^{1}H-NMR-Spektrum[a]		
Verb.	R	X/Ar	Fp(^{o}C)	T(^{o}C)[b]	Cp	CHR
57a	CH_3	Cl	134	- 57	6.07 6.01 5.61 5.61	3.23
57b[c]	Ph	Cl	---	- 48	6.07 5.77 5.74 5.32	4.84
57c	C_2H_5	Cl	135	- 45	6.04 5.92 5.60 5.56	3.00
58a	H	Cl	---	-140	6.32 5.89	2.90[f]
58b	H	Ph	173-75[d]	-111	5.94 5.78	0.68
58c	H	p-Tolyl	176-78[d]	-107	5.95 5.80	0.68
58d	H	p-Anisyl	168-70[d]	-110	5.89 5.77	0.78[f]
58e	H	Ph-F_5	ca.210[d]	-105	5.99 5.87[e]	1.48[f]

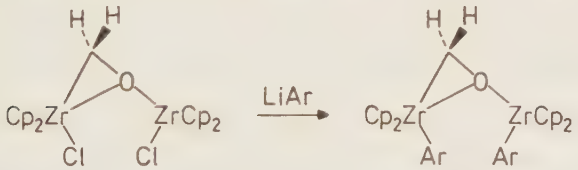
[a]der Verbindungen 57 in Toluol-D_8; der Verbindungen 58 in $CDCl_3/CHFCl_2$, Verhältnis 1:4; rel. TMS, δ-Skala. [b]Die ^{1}H-NMR-Spektren sind temperaturabhängig; dieses Phänomen wird im Teil 3.2. beschrieben. [c]Verbindung 57b konnte von uns nicht isoliert werden. [d]Zersetzungspunkte. [e]Als Lösungsmittel diente hier $CDCl_3/CD_2Cl_2/CHFCl_2$ im Verhältnis von 3:6:1. [f]Diese Signale wurden den ^{1}H-NMR-Spektren entnommen, die von den in $CDCl_3$ gelösten Komplexen bei Raumtemperatur erhalten werden.

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) absorbieren sie als Singulett bei δ = 2.90. Im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS, 25^{o}C [⊕]) erkennt man zwei Signale bei δ = 112.1 und 72.4 im Intensitäts-

[⊕] Die NMR-Spektren der Komplexe 58 sind temperaturabhängig. Dieses Phänomen wird unter 3.2. beschrieben.

verhältnis von ca. 20:1. Das Signal bei tieferem Feld ist den Kohlenstoffatomen der vier Cp-Gruppen zuzuordnen. Das Signal bei höherem Feld wird durch den Kohlenstoff des Formaldehyd--Liganden verursacht. Es spaltet unter "gated-decoupled"-Bedingungen zu einem Triplett mit $^{1}J_{CH}$= 153.6 Hz auf. Aufgrund der beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften ist unserer Meinung nach 58a als μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5--cyclopentadienyl)zirconiumchlorid] zu beschreiben und somit in die Reihe der Zirconaoxirane (siehe oben) einzureihen.

Durch die Umsetzung von 58a mit einer Reihe von Aryllithiumverbindungen sind weitere zweikernige μ-Formaldehydzirconocen-Komplexe 58b-e zugänglich.



58a 58b-e

Ar = Phenyl (b); p-Tolyl (c); p-Anisyl (d); Phenyl-F_5 (e)

Die in Tabelle 6 zusammengefaßten ^{1}H-NMR-Daten, sowie die Bildung von Methanol bei der Protolyse der Komplexe 58 legen nahe, diesen Verbindungen ebenfalls die Struktur eines Zirconaoxirans (η^2-Aldehyd-Komplexes) zuzuordnen.

Die durch unterschiedliche Darstellungsmethoden erhaltenen Verbindungen 53 sowie 56-58 besitzen eine große Zahl übereinstimmender Eigenschaften, die darauf schließen lassen, daß diese Komplexe einen allen gemeinsamen Strukturteil besitzen.

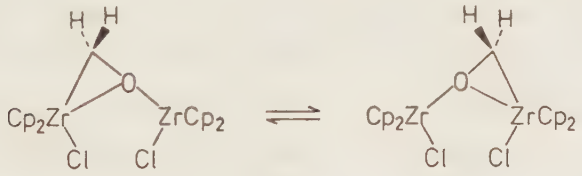
Die Protolyse dieser Verbindungen liefert stets den dem μ-Aldehyd-Liganden entsprechenden Alkohol [8]. In den IR-Spektren sind keine Carbonylbanden oberhalb von 1600 cm^{-1} zu erkennen [8,28,29]. Die Cyclopentadienylgruppen sind chemisch nicht äquivalent. Der Kohlenstoff und die Protonen der OCHR-Gruppe absorbieren in den NMR-Spektren bei wesentlich höherem Feld als für freie Aldehyde oder Acyl-Komplexe üblich ist [28f,g]. Die $^1J_{CH}$-Kopplungskonstanten dieser OCHR-Gruppen weisen durch Werte von ca. 150 Hz auf einen deutlichen Dreiringcharakter hin [33b,43]. Diese Eigenschaften legen nahe, daß es sich bei dem allen Komplexen 53 und 56 - 58 gemeinsamen Strukturteil um einen Zirconaoxiranring handelt. Die an Dihydrid 53a durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Beschreibung dieser Verbindungen als zweikernige μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Aldehyd)zirconocen-Komplexe.

3.2. Thermisches Verhalten der zweikernigen μ-Aldehydzirconocen-Komplexe in Lösung.

Die als Zirconaoxiran interpretierte Struktur der dargestellten μ-Aldehydzirconocen-Komplexe stimmt mit den chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen überein. Das Verhalten der Zirconaoxirane in Lösung wird aber durch die im Festkörper ermittelte fixierte Struktur nicht hinreichend beschrieben. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf einen dynamischen Prozeß in Lösung.

Der μ-Formaldehydzirconocen-Komplex 58a zeigt im ^{1}H-NMR-Spek-

trum (Tabelle 6) zwei Singuletts für chemisch unterschiedliche Cp-Gruppierungen. Dies ist jedoch nur in Spektren zu beobachten, die bei sehr tiefen Temperaturen (-140°C) aufgenommen werden. Erwärmt man die Lösung von 58a, so beobachtet man eine Verbreiterung und schließlich bei -129°C die Koaleszenz der beiden Cp-Signale. Bei weiterem Erwärmen bildet sich ein neues Singulett aus, das in der Mitte zwischen den beiden Tieftemperatursignalen liegt. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) von 58a zeigt neben dem Singulett der beiden Methylprotonen bei $\delta = 2.90$ nur noch ein scharfes Singulett bei $\delta = 6.20$, das den zwanzig Protonen der beiden Zirconocen-Gruppen entspricht. Das Signal der beiden "aldehydischen" Protonen zeigt diese Temperaturabhängigkeit der Cp-Signale nicht; es ist bei allen Temperaturen als Singulett zu beobachten [⊕]. In Lösungen von 58a findet also ein dynamischer Prozeß statt, durch den alle vier Cyclopentadienylgruppen chemisch äquivalent werden. Die Umgebung der Methylengruppe ändert sich bei diesem Prozeß nicht. Als einfache Er-



58a

[⊕] Das Signal der Methylenprotonen von 58a konnte bei -140°C nicht beobachtet werden, da die Lösung von 58a nur für sehr kurze Zeit unterkühlt werden konnte (Erstarrungspunkt ca. -120°C). Die Beobachtung des CH_2-Signals wurde daher an den Komplexen 58b,c vorgenommen.

klärung für das beobachtete NMR-Verhalten bietet sich eine Umlagerung an, in deren Verlauf die beiden Zirconocen-Gruppierungen formal ihre Plätze relativ zu dem überbrückenden μ-Aldehyd-Liganden tauschen.

Ein ähnliches dynamisches Verhalten in Lösung wurde bei den meisten der dargestellten zweikernigen μ-Aldehydzirconocen--Komplexen beobachtet. Lediglich die beiden an den Zirconiumatomen unterschiedlich substituierten Monohydride 53d und 53e zeigen diesen Effekt nicht. Um den Reaktionsmechanismus des bei allen übrigen dargestellten μ-Aldehyd-Komplexen zu beobachtenden dynamischen Verhaltens genauer beschreiben zu können, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Vergleicht man die temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren des μ-Formaldehydzirconocen-Komplexes 58b mit denen von 58a, so beobachtet man zwei auffällige Veränderungen bei im Prinzip unverändertem dynamischem Verhalten. Im limitierenden Tieftemperaturspektrum ist der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Cp-Signale von 28 Hz bei 58a auf 9.5 Hz bei 58b gesunken. Gleichzeitig steigt die Koaleszenztemperatur von -129°C auf -81°C an (Tabelle 7). Beide Effekte bewirken, daß der aus der üblichen Näherungsgleichung bestimmte $\Delta G^{\ddagger}$-Wert [33c] dieses Prozesses von 7 auf 10 Kcal/mol beim Übergang von 58a auf 58b ansteigt. Der Austausch der Chlorid-Liganden gegen Phenyl-Liganden hat also einen deutlich verlangsamenden Einfluß auf die beobachtete Umlagerung der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe 58. Diese Verlangsamung könnte

ihre Ursache in den veränderten elektronischen Eigenschaften der Liganden haben. Wir haben daher versucht, die Chlorid-Liganden von 58a gegen weitere Gruppierungen, zum Beispiel Alkyl-Liganden, auszutauschen. Dies gelang nicht. Bei allen Versuchen, Alkyl-Liganden in den Komplex einzuführen, wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten. Durch unterschiedlich substituierte Aryl-Liganden gelang es aber, eine Reihe von Komplexen (58b-e) darzustellen, die elektronisch unterschiedliche Substituenten an den Zirconiumatomen besitzen. Die in Tabelle 7 aufgeführten Daten der ^{1}H-NMR-spektroskopisch beobachteten Umlagerungen zeigen, daß die Variation der Substituenten an den Aryl-Liganden nur einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Innerhalb der Reihe der Diaryl-Verbindungen 58b-e schwankt $\Delta G^{\ddagger}$ nur um ± 0.35 Kcal/mol. Ein Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften der Aryl-Gruppierungen und der Barriere des beobachteten dynamischen Prozesses ist nicht zu erkennen.

Am Beispiel von $(CH_2O)(Cp_2ZrPh)_2$ 58b wurde untersucht, ob das beobachtete dynamische Verhalten der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe abhängig ist vom verwendeten Lösungsmittel. Tabelle 7 zeigt die in $CHFCl_2/CDCl_3$ (4:1), Toluol-D_8 und Aceton-D_6 ermittelten Parameter der ^{1}H-NMR-spektroskopisch beobachteten Umlagerung von 58b. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede. Ein Zusammenhang zwischen der Polarität des Lösungsmittels (Toluol: E_T= 33.9; Aceton: E_T= 42.2 kcal/mol bei Raumtemperatur [35]) und den $\Delta G^{\ddagger}$-Werten der Umlagerung konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 7. Kinetische Daten des dynamischen Prozesses der μ-Aldehyd-Komplexe in Lösung.[a]

Nr.	R	X	Lösm.	Typ	T_c(°C)	$\nu_A-\nu_B$(Hz)	k(sec^{-1})	$\Delta G^{\ddagger}$($\frac{kcal}{mol}$)
58a	H	Cl	$CHFCl_2$[b]	A	-129	28.0	62.2	7.0
58b	H	Phenyl	$CHFCl_2$[b]	A	- 81	9.5	21.1	9.9
			Tol-D_8	A	- 75	5.5	12.2	10.4
			Ace-D_6	A	- 75	13.0	28.9	10.1
58c	H	Tolyl	$CHFCl_2$[b]	A	- 77	9.0	20.0	10.1
58d	H	Anisyl	$CHFCl_2$[b]	A	- 82	7.0	15.5	10.0
58e	H	Ph-F_5	CD_2Cl_2[c]	A	- 93	6.0	13.3	9.4
57a	CH_3	Cl	Tol-D_8	B	- 8	29.0	64.4	13.2
					- 8	24.6	54.6	13.3
57b	Ph	Cl	Tol-D_8	C	+ 11	47.5	105.5	13.9
					- 15	1.5	3.3	14.4
57c	C_2H_5	Cl	Tol-D_8	D	+ 11	25.0	55.5	14.3
57d	CHMe[d]	Cl	------	C	+ 15	----	----	14.7[29]
53a	CH_3	H	Xy-D_{10}	B	+110	18.0	40.0	19.8
					+110	13.0	28.9	20.0
53b	Ph	H	Xy-D_{10}	C	+114	38.5	85.5	19.4
					+ 96	6.2	13.8	19.8

[a]Berechnet aus der Koaleszenz der Cp-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum. [b]Enthält 20% $CDCl_3$. [c]Enthält 30% $CDCl_3$ und 10% $CHFCl_2$. [d]Cyclohexylmethyl.

Typ A: Die Cp-Gruppen zeigen zwei Singuletts im Tieftemperaturspektrum und ein Singulett im Hochtemperaturspektrum.

Typ B: Die Cp-Gruppen zeigen drei Singuletts im Intensitätsverhältnis von 1:1:2 im Tieftemperaturspektrum und zwei Singuletts im Hochtempera-

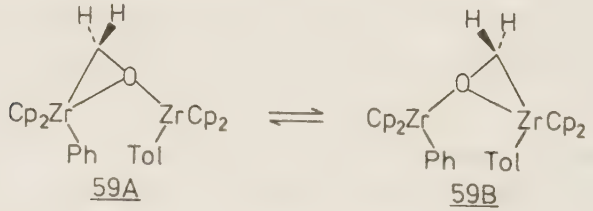
turspektrum. Paarweise Koaleszenz von je einem kleinen mit dem großen Singulett.

Typ C: Die Cp-Gruppen zeigen vier Singuletts im Tieftemperaturspektrum und zwei Singuletts im Hochtemperaturspektrum. Paarweise Koaleszenz von je zwei Signalen.

Typ D: Wie Typ C. Es war nicht zu ermitteln, welche der vier Signale miteinander Koaleszenz zeigen. Daher wurde ein Mittelwert zur Berechnung herangezogen.

Die Koaleszenztemperatur der Cp-Signale und die Geschwindigkeitskonstante des beobachteten dynamischen Prozesses sind bei $(CH_2O)(Cp_2ZrPh)_2$ 58b und $(CH_2O)(Cp_2ZrTol)_2$ 58c fast gleich (Tabelle 7). Aus diesem Grund schienen uns die beiden Verbindungen gut geeignet zur Durchführung eines Kreuzungsexperiments, das Rückschlüsse auf die Molekularität dieses Prozesses gestattet. Abbildung 6 zeigt oben das ^{1}H-NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung der Komplexe 58b und 58c bei Raumtemperatur. Neben den beiden Singuletts bei δ = 5.60 (58b) und δ = 5.63 (58c), die den jeweils vier Cp-Gruppen zuzuordnen sind, erkennt man bei δ = 0.73 (58b) und 0.77 (58c) die Signale der beiden Methylengruppen. Zusätzlich werden die Resonanzen der Methylgruppen bei δ = 2.44 und die der aromatischen Protonen beobachtet. Würde im Verlauf der Umlagerung ein intermolekularer Austausch der wandernden Zirconocen-Gruppierungen stattfinden, so wäre die Bildung von $(Cp_2ZrPh)(CH_2O)(Cp_2ZrTol)$ 59 zu erwarten. Selbst nach 62tägiger Lagerung der Lösung von 58b und 58c bei Raumtemperatur konnte aber keinerlei Veränderung des ^{1}H-NMR-Spektrums festgestellt werden. Dieses Ergebnis spricht für einen intramolekularen Verlauf der Umlagerung.

Um auszuschließen, daß von uns nicht erwartete Einflüsse, zum Beispiel eine extreme thermodynamische Begünstigung des Gemischs aus 58b und 58c gegenüber 59, zu einer falschen Aussage führen, haben wir ein Kontrollexperiment ausgeführt. Die Isolierung des Komplexes 59 in reiner Form ist uns nicht gelungen. Durch die Reaktion von 58a mit einem Gemisch aus Phenyllithium und p-Tolyllithium im Verhältnis 1:1 ist aber ein nahezu statistisches Gemisch aus 58b (1 Teil), 58c (1 Teil) und 59 (2 Teile) zugänglich. Abbildung 6 zeigt unten das ^{1}H--NMR-Spektrum dieses Gemischs bei Raumtemperatur. Zwischen den Signalen der Methylenprotonen von 58b und 58c erkennt man das Signal der CH_2-Gruppe von 59 bei δ = 0.75. Durch die beobachtete Umlagerung werden die Methylenprotonen von 59 also von beiden Zirconocen-Gruppierungen gleich beeinflußt und nehmen eine Mittellage im ^{1}H-NMR-Spektrum ein.



59A 59B

Im Bereich von δ = 5.60 bis 5.63 absorbieren die Cp-Gruppen. Es sind insgesamt vier Linien zu erkennen (Abbildung 6). Durch Vergleich mit den ^{1}H-NMR-Spektren von 58b und 58c können die beiden "inneren" Singuletts dem Komplex 59 zugeordnet werden. Durch die unterschiedlichen Substituenten (Phenyl und p-Tolyl) an den Zirconiumatomen werden die Cyclopentadienyl-Liganden der beiden Zirconocen-Gruppierungen auch durch die postulierte

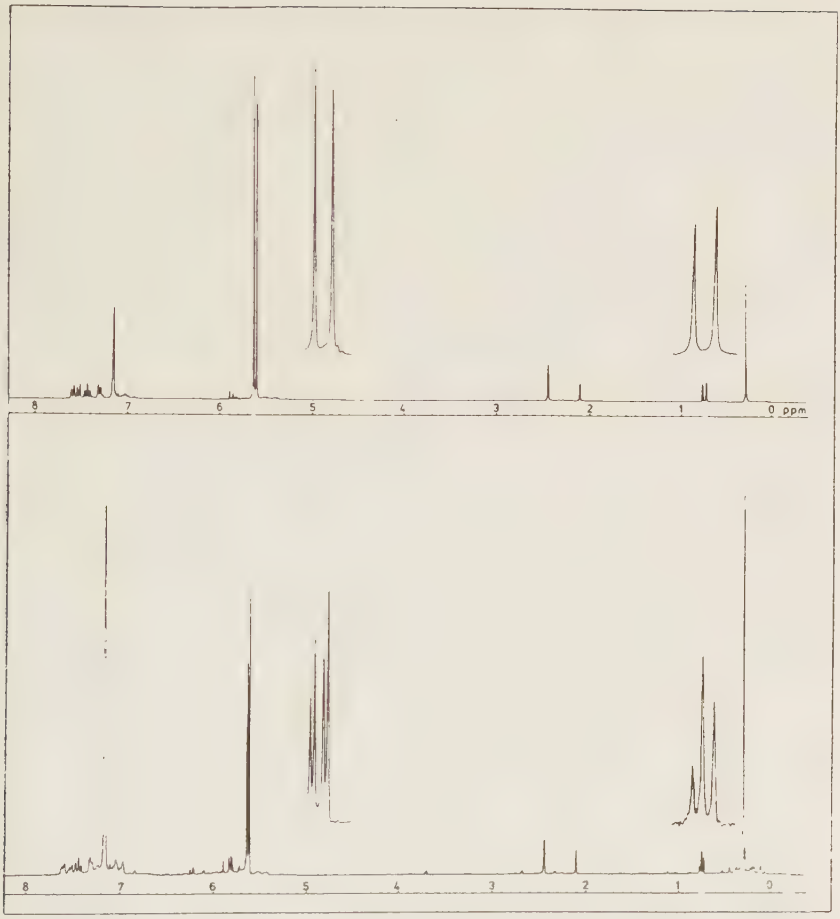


Abbildung 6. ^{1}H-NMR-Spektren (250 MHz, Benzol-D_6, rel. TMS) der Gemische aus 58b und 58c (oben) und aus 58b, 58c und 59 (unten).

Umlagerung chemisch nicht äquivalent, so daß im ^{1}H-NMR-Spektrum von 59 zwei Singuletts für je zwei Cp-Gruppen beobachtet werden. Die kleine Verschiebung der Cp-Signale von 59 gegen-

über denen von 58b und 58c kann prinzipiell zwei Ursachen haben. Die chemische Verschiebung der Cp-Signale der einer Zirconocen-Gruppierung kann auch durch die Liganden der anderen Zirconocen-Gruppierung beeinflußt werden. Tauscht man beispielsweise einen der Phenyl-Liganden von 58b gegen einen Tolyl-Liganden aus, so werden auch die Absorptionen der Zirconocen-Gruppierung beeinflußt, die weiterhin einen Phenyl-Liganden trägt. Das gleiche gälte für die andere Zirconocen-Gruppierung, wenn man von 58c ausgeht und einen Tolyl- gegen einen Phenyl-Liganden austauscht. Beide Cp-Signale von 59 würden sich so, wie beobachtet, in entgegengesetzte Richtungen verschieben. Zum anderen ist die beobachtete Umlagerung auch bei 59 nicht mehr degeneriert. Es stehen zwei chemisch unterschiedliche Isomere 59A und 59B miteinander im Gleichgewicht. Schon kleine Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität dieser Isomeren könnten ausreichen, das Gleichgewicht zugunsten von 59A oder 59B zu verschieben. Unterschiedliche Anteile von 59A und 59B am Gleichgewichtsgemisch würden zu einer Verschiebung der ^{1}H-NMR-Signale gegenüber einer Lösung führen, die 59A und 59B zu gleichen Teilen enthält. Eine Unterscheidung der beiden beschriebenen Ursachen, die zu einer Verschiebung der Cp-Signale von 59 gegenüber 58b und 58c führen, erscheint auf der Grundlage des durchgeführten Experiments nicht möglich.

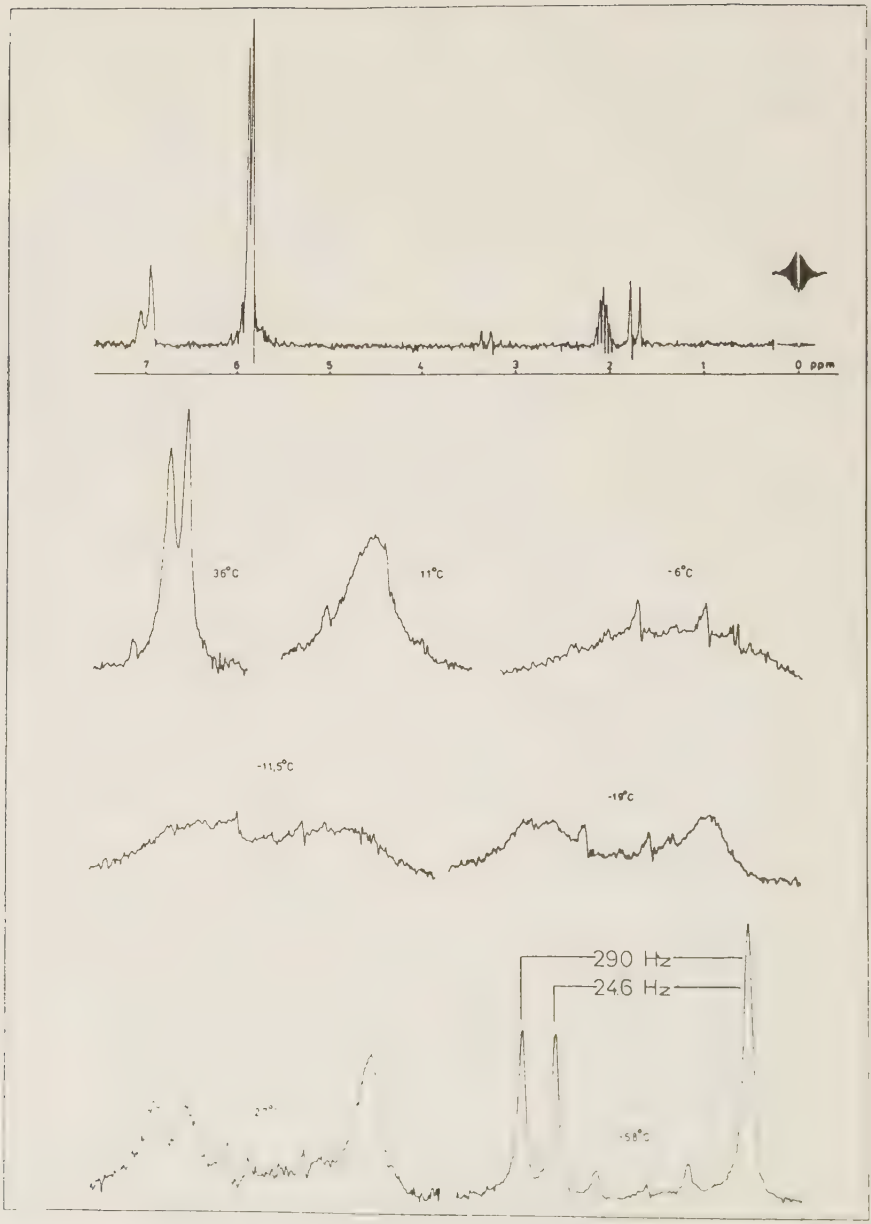
Die Lösung des Gemischs aus 58b, 58c und 59 wurde ebenfalls für 62 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Eine Veränderung des ^{1}H-NMR Spektrums konnte danach nicht beobachtet werden. Eine thermodynamische Bevorzugung von 58b/58c gegenüber

59 tritt also nicht auf; 59 kann in den ^{1}H-NMR-Spektren gut neben 58b und 58c identifiziert werden. Wir schließen aus den beschriebenen Versuchen, daß der beobachtete dynamische Prozeß einen intramolekularen Verlauf nimmt.

Beobachtet man die postulierte Umlagerung an einem der Komplexe 57, die in der μ-Aldehydbrücke ein chirales Zentrum besitzen, so bietet sich in den ^{1}H-NMR-Spektren ein gegenüber 58 verändertes Bild. Der μ-Acetaldehydzirconocen-Komplex 57a zeigt, wie beschrieben, im limitierenden Tieftemperaturspektrum drei Cp-Signale im Verhältnis von 1:1:2. Erwärmt man die Lösung von 57a, so verbreitern sich diese Signale und zeigen eine Koaleszenz bei -8°C (Abbildung 7). Bei weiterem Erwärmen bildet sich aber nicht, wie bei den Komplexen 58, nur ein neues Mittelwertsignal aus, sondern man beobachtet die Bildung von zwei neuen Singuletts. Durch die beobachtete Umlagerung werden also nicht alle vier Cp-Gruppen chemisch äquivalent. Die Cp-Signale zeigen eine paarweise Koaleszenz, aus der folgt, daß die Paare untereinander chemisch unterschiedlich bleiben. Der in Lösungen der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe ablaufende dynamische Prozeß ist also stereospezifisch in Bezug auf das chirale Zentrum der Aldehydbrücke und die beiden prochiralen Zirconocen-Gruppierungen. Schwartz et al. haben das dynamische Verhalten von $(Cp_2ZrCl)_2$(2-Cyclohexylacetaldehyd) 57d in Lösung untersucht [36]. Durch die ^{1}H-NMR-spektroskopische

---

Abbildung 7, Seite 66. ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, Toluol-D_8, rel. TMS) von 57a. Darunter sind die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Signale der Cp-Gruppen abgebildet.


7
6
5
4
3
2
1
0 ppm
36°C
11°C
-6°C
-11,5°C
-18°C
290 Hz
246 Hz
-58°C

Beobachtung des "aldehydischen" Protons konnten sie zeigen, daß die beobachtete Umlagerung unter Inversion am chiralen Kohlenstoff der μ-Aldehydbrücke verläuft. Der aus der Beobachtung der temperaturabhängigen Cp-Signale von 57d ermittelte $\Delta G^{\ddagger}$-Wert fügt sich mit 14.7 kcal/mol gut in die Reihe der von uns ermittelten Werte ein (Tabelle 7).

Wir haben die Lösung des μ-Acetaldehydzirconocen-Komplexes 57a weit über Raumtemperatur hinaus erhitzt, um einen eventuell stattfindenden unspezifischen Prozeß beobachten zu können. Bis ca. 110°C findet jedoch keine Verbreiterung der beiden bei 35°C zu beobachtenden Cp-Mittelwertsignale statt [⊕]. Aus den Differenzen der chemischen Verschiebungen dieser Signale (2.6 Hz) und der maximal erreichten Beobachtungstemperatur ergibt sich für einen - experimentell nicht beobachtbaren - konkurrierenden unspezifischen Reaktionsverlauf eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^{\ddagger} >> 21$ Kcal/mol.

Das für 57a beschriebene Verhalten kann auch in den ^{1}H-NMR-Spektren von 57b und 57c beobachtet werden. Die Substitution eines Wasserstoffs der Formaldehydbrücke von 58a durch eine Alkyl- oder Arylgruppe hat eine Erhöhung des $\Delta G^{\ddagger}$-Wertes von 7 auf ca. 14 Kcal/mol für den stereospezifischen Prozeß zur Folge (Tabelle 7).

Auch die Dihydrid-Komplexe 53 besitzen ein chirales Zentrum in der μ-Aldehydbrücke und zeigen daher eine paarweise Koales-

---

[⊕] Bei Temperaturen oberhalb 100°C finden bereits Zersetzungen statt, so daß die Lösung von 57a nicht weiter erwärmt werden konnte.

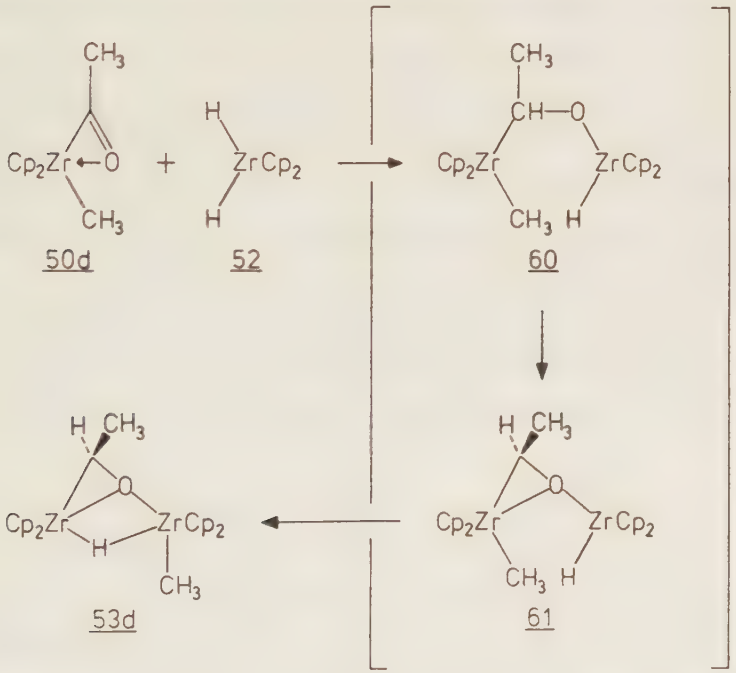
zenz der Cp-Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren ⊕. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den Dihydriden 53 gegenüber den Dichloriden 57 noch weiter erniedrigt. Bei nur wenig veränderten Differenzen in den chemischen Verschiebungen liegt die Koaleszenztemperatur zweier Cp-Signale jetzt bei ca. 110°C, woraus sich eine Aktivierungsbarriere von ca. 20 Kcal/mol ($\Delta G^{\ddagger}_{110^oC}$) errechnet (Tabelle 7). Im Falle des Acetaldehyd überbrückten Dihydrids 53a konnte auch für die Hydrid-Liganden eine Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Signale beobachtet werden. Ab etwa 100°C verbreitern sich die Signale bei δ = 4.32 und δ = -1.50. Die Koaleszenztemperatur konnte nicht exakt ermittelt werden, da schon bei 120°C Zersetzung eintritt. Eine grobe Abschätzung ergibt für den an den Signalen der Hydrid-Liganden beobachteten Prozeß einen $\Delta G^{\ddagger}$-Wert von 18 - 20 Kcal /mol. Es liegt nahe zu vermuten, daß die Koaleszenzen der Cp--Signale und der Hydrid-Signale auf denselben dynamischen Prozeß zurückzuführen sind. Die Liganden an den Zirconiumatomen sind also in die Wanderung der Zirconocen-Gruppierungen relativ zum μ-Aldehyd-Liganden mit einbezogen.

3.3. Diskussion

Die Reaktion der η^2-Acylzirconocen-Komplexe 50 mit Zirconocendihydrid (52) führt zur Bildung der zweikernigen μ-Aldehyd-

⊕ Die Ausbildung der zu erwartenden zwei Cp-Signale oberhalb der Koaleszenztemperatur konnte nicht beobachtet werden, da ab 120°C Zersetzung stattfindet.

-μ-hydridozirconocen-Komplexe 53. Die Struktur dieser Produkte steht nicht in Einklang mit dem von uns erwarteten Reaktionsverlauf. Beispielsweise sollte durch die Addition von 52 an die Carbonylgruppe von η^2-Acetyl(methyl)zirconocen (50d) der zweikernige Komplex 60 gebildet werden [25]. 60 könnte durch die Koordinierung des zweiten Sauerstoffatoms auch an das zweite Zirconiumatom den beobachteten Zirconaoxiranring aufbauen.



Die Bildung einer μ-Hydrido-Brücke ist bei dem so gebildeten Komplex 61 allerdings nicht möglich. Der Hydrid-Ligand kann keine bindende Wechselwirkung mit dem zweiten Zirconiumatom aufbauen, da dieses koordinativ bereits gesättigt ist.

Die Bildung der tatsächlich beobachteten Produkte 53 ist innerhalb des von uns postulierten Reaktionsschemas [Φ] nur dann möglich, wenn die terminalen Liganden relativ zur μ-Aldehydbrücke ihre Plätze tauschen. Ein direkter Austausch der Liganden ist aber sehr unwahrscheinlich, da zumindest die sehr stabile Zirconium-Kohlenstoff-Bindung zum Methyl-Liganden (ca. 70 kcal/mol [22]) gebrochen werden müßte. Günstiger erscheint uns, daß die beiden Zirconocen-Gruppierungen mit ihren Liganden die Plätze tauschen. Ein solcher Prozeß konnte von uns experimentell an Lösungen der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe mit zwei gleichen Liganden X (Tabelle 7) wahrscheinlich gemacht werden. Die ^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelten $\Delta G^{\ddagger}$-Werte dieser jetzt degenerierten Umlagerung lassen auf einen bei Raumtemperatur sehr schnellen Reaktionsverlauf schließen.
Das dynamische Verhalten dieser μ-Aldehyd-Komplexe in Lösung kann formal als Wanderung zweier Gruppen a und d entlang einer stationären Gruppierung aus zwei Atomen b-c beschrieben werden.

Die in der Literatur bekannten Verbindungen, die eine solche Umlagerung zeigen, besitzen eine Reihe prinzipiell ähnlicher Strukturmerkmale [27]. Mindestens eine der wandernden Gruppen

---

[Φ] An welcher Stelle des zur Bildung der Dihydrid-Komplexe 53a-c führenden Reaktionsverlaufs der Austausch des Halogenid-Liganden gegen den zweiten Hydrid-Liganden erfolgt, kann aufgrund der Versuchsergebnisse nicht entschieden werden.

ist über ein Metallatom (zum Beispiel Al, B, Si) an eine stationäre Brücke gebunden, die aus einem Kohlenstoffatom und einem elektronenreichen Heteroatom (zum Beispiel O, S) besteht. Ein solcher Prozeß wurde von uns schon bei der Umlagerung des Zirconacyclus 26 zum Indyl-Komplex 28 (Schema 4, Seite 36) diskutiert. Es deutet vieles darauf hin, daß die Triebkraft solcher Umlagerungen in der Konkurrenz zweier elektropositiver Atome um ein elektronenreiches Zentrum zu sehen ist. Es ist daher nicht überraschend, daß Beispiele solcher Umlagerungssysteme bei reinen Kohlenwasserstoffen bisher nicht beschrieben wurden. Die von Reetz et al. beschriebene Umlagerung von (Silyl)methyl-silyl-ethern zeigt Eigenschaften [37], die zum Teil eine auffallende Ähnlichkeit mit denen haben, die von uns bei der Umlagerung der zweikernigen μ-Aldehydzirconocen-Komplexe beobachtet wurden. Dazu zählen die Intramolekularität, die Stereospezifität und die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

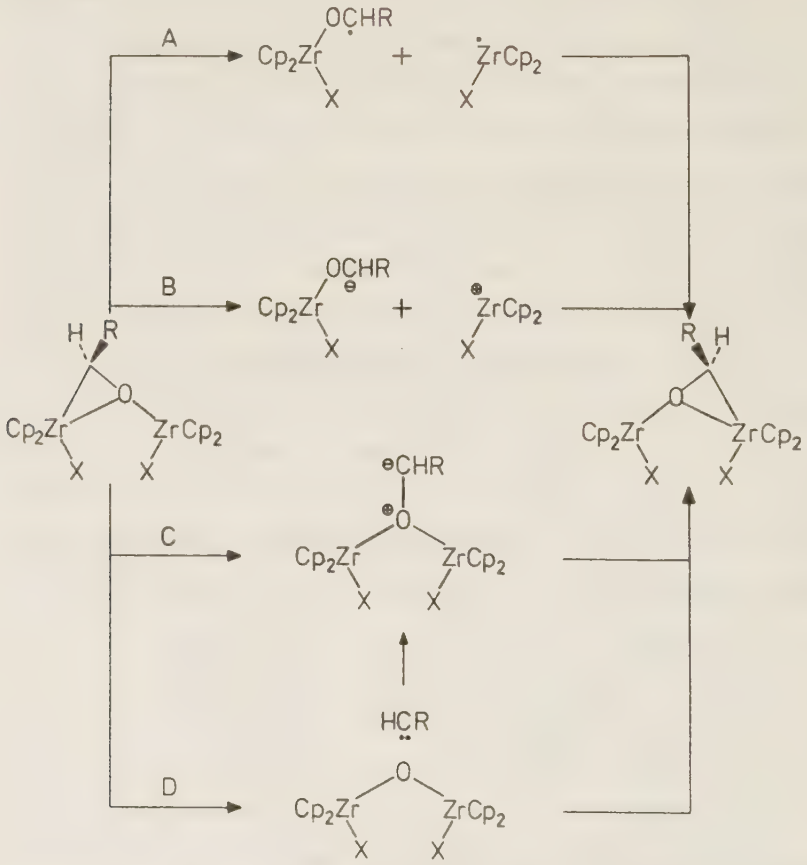
62

Reetz diskutiert diesen Prozeß als mögliches Beispiel einer dyotropen Umlagerung, die er als nicht-katalysierte, gleichzeitige und intramolekulare Wanderung zweier σ-Bindungen definiert [38].

Als Alternativen zu einer dyotropen Umlagerung bieten sich

verschiedene mehrstufige Reaktionen an, die im wesentlichen schon von Reetz ausführlich diskutiert worden sind [37b].

Schema 5. Prinzipiell mögliche Alternativen zur dyotropen Umlagerung.



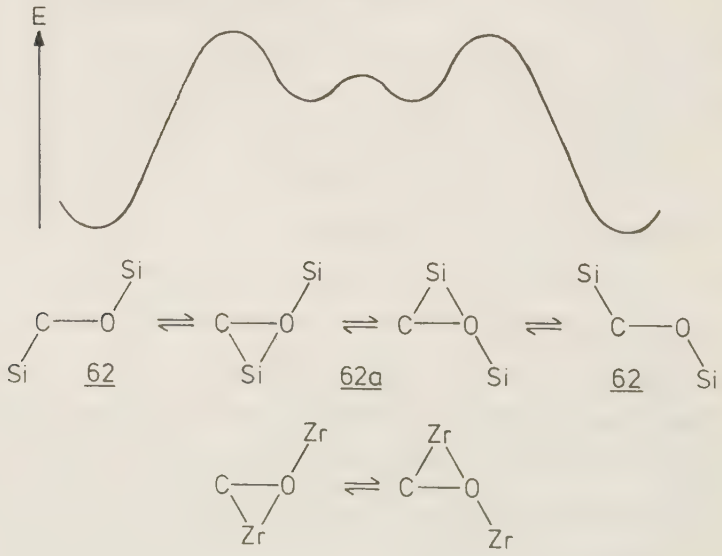
Durch homolytische Bindungsspaltung könnten radikalische Zwischenstufen gebildet werden (Weg A), durch Heterolyse Ionen (Weg B). Ein intermediäres Carben (Weg D) könnte je nach Spinzustand in eine Zirconium-Sauerstoff-Bindung ein-

schieben bzw. zu einem Sauerstoffylid abreagieren [39], das auch direkt gebildet werden kann (Weg C). Die intermediäre Bildung dieser freien Zwischenstufen steht im Widerspruch zu der beobachteten Stereospezifität und kann deshalb ausgeschlossen werden. Eine Fragmentierung in freie Radikale oder Ionen könnte zudem den intramolekularen Reaktionsverlauf nicht erklären. Durch besondere Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (zum Beispiel Radikal- [40] und Ionenpaare [41] im Lösungsmittelkäfig) könnte aber auch bei mehrstufigen Reaktionen ein intramolekularer und stereospezifischer Verlauf zu beobachten sein. Die von uns beobachtete Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl bei der Einführung eines Alkyl- als auch eines Phenyl--Substituenten in die μ-Aldehydbrücke ist jedoch auch in diesem Fall nicht zu erklären. Die Ladungstrennung bei der Bildung von Ionen oder Yliden sollte außerdem, unabhängig von anderen Effekten, durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt werden können. Die in Schema 5 gezeigten Alternativen können zwar nicht mit letzter Konsequenz ausgeschlossen werden, doch kann keine von ihnen die experimentellen Ergebnisse befriedigend erklären. Wir nehmen daher an, daß der an zweikernigen μ-Aldehydzirconocen-Komplexen beobachtete dynamische Prozeß in Lösung als Beispiel einer dyotropen Umlagerung in Übergangsmetallsystemen beschrieben werden kann.

Vergleicht man die Aktivierungsbarrieren der dyotropen Umlagerung der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe ($\Delta G^{\ddagger}$ = 7 - 20 kcal/mol im Temperaturbereich von -130°C bis +110°C) mit der Umlagerung der (Silyl)methyl-silyl-ether (62, $\Delta G^{\ddagger}$ = 30 kcal/mol bei 140°C

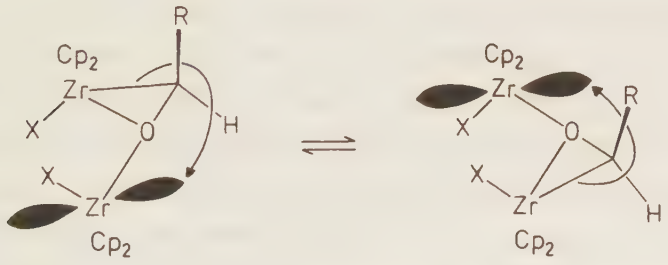
bis 175°C [37]), so findet man außergewöhnlich große Unterschiede. Wie ist diese Differenz zu erklären? Reetz unterstellt für die Umlagerung der Silylether 62 einen Reaktionsverlauf, dessen Energieprofil in Schema 6 wiedergegeben ist. Es wird postuliert, daß die Wanderung der beiden Silylgruppen nicht gleichzeitig erfolgt, sondern daß die an den Kohlenstoff gebundene Gruppe der anderen bei der Wanderung entlang der C-O-Bindung vorauseilt. Der Bildung der neuen Si-O-Bindung, möglicherweise sogar eines dabei entstehenden Zwischenprodukts 62a, wird ein großer Anteil an der zu überwindenden Energiebarriere zugeschrieben [37b].

Schema 6. Für die Umlagerung der (Silyl)methyl-silyl-ether 62 vorgeschlagenes Energieprofil [30b] und Vergleich mit der Umlagerung der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe.



Durch die Röntgenstrukturanalyse von 53a ist bekannt, daß bei den μ-Aldehydzirconocen-Komplexen bereits im Grundzustand beide Zirconiumatome an das Sauerstoffatom der stationären Brücke gebunden sind. Eine neue Zr-O-Bindung muß also bei der Umlagerung dieser Komplexe, wenn man einen Reaktionsverlauf ähnlich dem von Reetz postulierten unterstellt, nicht erst noch gebildet werden; der entsprechende Anteil an der Aktivierungsbarriere entfällt damit.

Zusätzlich zu dem postulierten Grundzustandseffekt könnte die günstige Lage eines Acceptororbitals am koordinativ ungesättigten Zirconiumatom [4] zu einer Absenkung der Aktivierungsbarriere beitragen.



Die Wechselwirkung dieses Acceptororbitals des koordinativ ungesättigten Zirconiumatoms mit dem Kohlenstoff des Zirconaoxiranrings könnte ein "Umklappen" der Zr-C Bindung einleiten. Schwartz et al. haben beobachtet, daß die Umlagerung des μ-Cyclohexylacetaldehydzirconocen-Komplexes 57d unter Inversion am stationären Kohlenstoff verläuft [36], was mit dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf übereinstimmt.

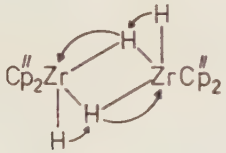
Dies erklärt auch zwanglos die Erniedrigung der Reaktionsge-

schwindigkeit bei der Einführung von Substituenten in die μ-Aldehydbrücke. Bei der Ausbildung der Wechselwirkung der Zirconocen-Gruppierung mit dem stationären Kohlenstoff werden dessen Substituenten und die Cp-Gruppen durch die fixierte Anordnung des Acceptororbitals in eine ekliptische Lage zueinander gezwungen. Große Substituenten in der Aldehydbrücke könnten so die Annäherung des Zirconiumatoms an den Kohlenstoff sterisch behindern.

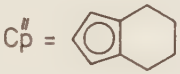
Eine sterische Hinderung des beobachteten Prozesses durch die Liganden X (Tabelle 7, Seite 60) kann dagegen aus dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf nicht abgeleitet werden. Wir nehmen daher an, daß der Einfluß dieser Liganden auf die dyotrope Umlagerung durch deren elektronische Eigenschaften bestimmt wird. Elektronenziehende Liganden, wie Chlor in 58a, erhöhen das Elektronendefizit an den Zirconiumatomen und damit deren Reaktivität. Die weniger elektronenziehenden Aryl-Liganden in 58b-e führen zu einer im Vergleich zu 58a geringeren Reaktivität, so daß eine höhere Aktivierungsbarriere beobachtet wird. Die Änderung der elektronischen Eigenschaften dieser Aryl-Liganden durch unterschiedliche Substituenten ist dabei offensichtlich zu klein, um einen meßbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben.

Auch beim Übergang von Chlorid- auf Hydrid-Liganden (von 57 nach 53) beobachtet man eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Im Verlauf der Umlagerung der Dihydride 53 muß allerdings deren Hydridbrücke geöffnet werden. Die für die degenerierte Umlagerung von 53a,b gemessenen $\Delta G^{\ddagger}$-Werte von ca.

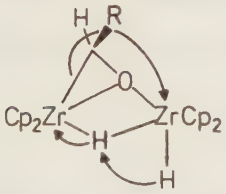
20 kcal/mol sind deshalb nur dann zur Beurteilung der Geschwindigkeit der dyotropen Umlagerung geeignet, wenn diese sehr viel langsamer ist als die Öffnung der Hydridbrücke. Weigold et al. haben im ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes 63 beobachtet, daß terminale und überbrückende Hydrid-Liganden in einem schnellen Austausch miteinander stehen [32b].



63

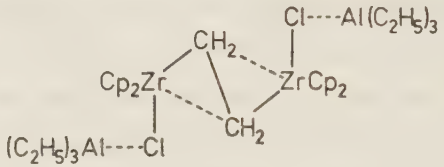


Aus den angegebenen ^{1}H-NMR-Daten läßt sich ein $\Delta G^{\ddagger}$-Wert von ca. 15 kcal/mol für diesen intramolekularen Hydridaustausch abschätzen. Nimmt man an, daß ein solcher Prozeß mit vergleichbarer Aktivierungsbarriere auch während der Umlagerung der μ-Aldehyd-μ-hydridozirconocen-Komplexe 53 stattfindet, so wird die gemessene Aktivierungsbarriere überwiegend durch die der dyotropen Umlagerung bestimmt. Die beobachtete Erhöhung der $\Delta G^{\ddagger}$-Werte wäre dann auf den elektronischen Einfluß der Hydrid-Liganden auf die dyotrope Umlagerung zurückzuführen.



Einen Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme, daß der Einfluß der Liganden X auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe (Tabelle 7, Seite 60) elektronischer Natur ist, liefert der von Sinn et al. beschriebene Komplex 64 [42]. Durch die an die Chlorid-Liganden

koordinierte Lewis-Säure Triethylaluminium wird das Elektronendefizit der Zirconiumatome stark vergrößert.



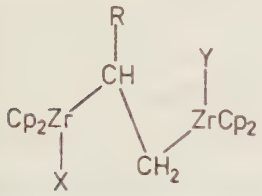
64

Obwohl an C-C-Bindungen als stationärem Teil noch nie ein der dyotropen Umlagerung ähnlicher Prozeß beobachtet wurde, entspricht der durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelte Grundzustand von 64 angenähert dem für diesen Fall zu erwartenden symmetrischen Übergangszustand einer dyotropen Umlagerung.

4. Bildung und Struktur zweikerniger μ-Styrylzirconocen--Komplexe.

Dyotrope Umlagerungen wurden unseres Wissens bisher nur an Verbindungen mit einem Heteroatom im stationären Teil nachgewiesen [27]. Angesichts der außergewöhnlich niedrigen Aktivierungsbarrieren der Umlagerung der μ-Aldehydzirconocen-Komplexe sowie der Struktur des μ-Ethylenzirconocen-Komplexes 64 [42] stellten wir uns die Frage, ob an analog strukturierten zweikernigen μ-Olefinzirconocen-Komplexen entsprechende Prozesse ablaufen. Um die Wanderung zweier Zirconocen-Gruppierungen entlang einer C-C-Bindung durch die Methode der dynamischen ^{1}H-NMR-Spektroskopie beobachten zu können, muß die untersuchte Verbindung aber eine geringere Symmetrie als 64 besitzen.

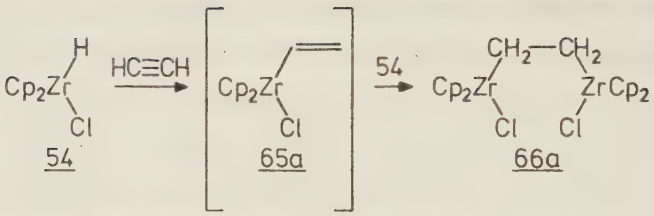
Eine möglicherweise ablaufende dyotrope Umlagerung könnte durch die Beobachtung der Signale der μ-Ethylenbrücke charakterisiert werden, wenn der untersuchte Komplex zwei verschiedene Liganden X und Y an den Zirconiumatomen besitzt. Eine



weitere Möglichkeit bietet sich durch die Beobachtung der Cp-Signale, wenn die Zirconocen-Gruppierungen durch einen Substituenten R in der μ-Olefinbrücke chemisch unterschiedlich sind. Wir haben daher versucht, entsprechend substituierte Zirconocen-Komplexe mit einem μ-Olefin-Liganden darzustellen.

4.1. Die Reaktion von Vinylzirconocen-Komplexen mit Zirconocen(hydrid)chlorid.

Kaminsky und Vollmer haben den unsubstituierten Ethylenzirconocen-Komplex 66a durch die Umsetzung von Ethylzirconocenchlorid mit Triethylaluminium dargestellt [44]. Wir haben eine wesentlich bequemere Art der Synthese für 66a gefunden. Leitet man Acetylen durch eine Suspension von Zirconocen(hydrid)-chlorid (54), so fällt das nur sehr wenig lösliche 66a als gelbes Pulver aus. Wir nehmen an, daß bei dieser Umsetzung zunächst der von uns nicht isolierte Vinyl-Komplex 65a gebildet wird [45], der dann mit einem weiteren Äquivalent 54 zu dem beobachteten Produkt 66a reagiert [25a]. 66a wurde wie folgt charakterisiert. Die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid (16) und Ethan; die

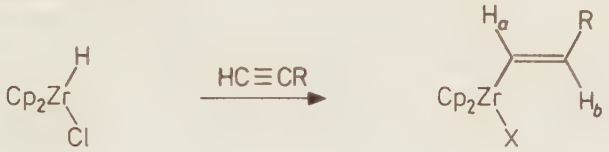


Umsetzung mit Brom liefert 1,2-Dibromethan. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt durch die Banden bei 3100, 1435, 1010 und 800 cm^{-1} die Gegenwart von Zirconocen-Gruppierungen [14]. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) absorbieren die chemisch äquivalenten Cp-Gruppen als Singulett bei δ = 6,02. Die Protonen der Ethylenbrücke geben Anlaß zu einem verbreiterten Signal bei δ = 1.5 bis 0.6 [44].

Um eine möglicherweise ablaufende dyotrope Umlagerung beobachten zu können, haben wir versucht, einen der Chlorid-Liganden von 66a durch Umsetzung mit einem Äquivalent Phenyllithium gegen einen Phenyl-Liganden auszutauschen. Statt des gewünschten Komplexes mit unterschiedlich substituierten Zirconiumatomen erhielten wir aber ein Gemisch aus 66a und einer neuen Verbindung 67 im Verhältnis von 1:1. 67 wird als einziges Produkt erhalten, wenn 66a mit zwei Äquivalenten Phenyllithium umgesetzt wird. Durch seine chemischen und spektroskopischen Eigenschaften kann 67 als μ-Ethylen-bis(phenylzirconocen) identifiziert werden. So liefert 67 bei der Umsetzung mit Brom neben 1,2-Dibromethan auch Brombenzol. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) absorbieren die Cp-Gruppen als Singulett bei δ = 5.50, die Protonen der Ethylenbrücke als breites Multiplett bei δ = 1.80 bis 0.60. Die Phenyl-Liganden geben Anlaß zu einem brei-

ten Signal bei $\delta = 7.35$.

Nachdem die Darstellung eines μ-Ethylenzirconocen-Komplexes mit zwei unterschiedlichen Liganden nicht gelungen war, haben wir versucht, einen Zirconocen-Komplex mit unsymmetrischem μ-Olefin-Liganden darzustellen. Die Umsetzung von Zirconocen-(hydrid)chlorid (54) mit Acetylen hat gezeigt, daß zweikernige μ-Olefinzirconocen-Komplexe auf diesem Weg prinzipiell zugänglich sind. Während die Isolierung des bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt angenommenen Vinyl-Komplexes 65a nicht möglich war, werden die entsprechenden Verbindungen 65b-d bei der Umsetzung von 54 mit monosubstituierten Acetylenen in reiner Form erhalten.



54 65

X = Cl, R = CH_3 (b); $(CH_3)_3C$ (c); Ph (d) X = Ph, R = Ph (e)

ß-Styrylzirconocenchlorid 65d kann mit einem Äquivalent Phenyllithium zu Phenyl(ß-styryl)zirconocen 65e umgesetzt werden. Die Beschreibung der Verbindungen 65 als Vinylzirconocen-Komplexe wird durch die Protolyse bestätigt, bei der neben Zirconocendichlorid (16) das entsprechende Olefin gebildet wird [⊕]. Die IR-Spektren der Komplexe 65 zeigen die charakteristischen Banden der Zirconocen-Gruppierung. Im Bereich von 980 bis 990 cm^{-1} beobachtet man die Signale von C-H-"out-of-plane"-Schwin-

---

[⊕] 65e bildet bei der Protolyse zusätzlich Benzol.

gungen, durch die den Vinyl-Liganden eine trans-Geometrie zugeordnet werden kann (Tabelle 8). Dies wird durch die ^{1}H-NMR--Spektren (Tabelle 8) bestätigt: die vicinalen Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen sind charakteristisch für die aus den IR-Spektren abgeleitete trans-Geometrie. Die Signale dieser Protonen können durch das AMX_3-System des Propenyl--Liganden von 65b zugeordnet werden (Tabelle 8).

Tabelle 8. Ausgewählte ^{1}H-NMR- und IR-Daten der Vinylzirconocen-Komplexe 65b-e

			^{1}H-NMR[a]					IR[b]
Verb.	R	X	Cp	R	H_a	H_b	J_{ab}(Hz)	-CH=CH-
65b	CH_3	Cl	6.20	1.67[c]	6.87[c]	5.80[c]	17.8[c]	980
65c	$C(CH_3)_3$	Cl	6.20	0.90	6.67	5.73	18.4	990
65c	Ph	Cl	6.31	7.25	7.76	6.70	18.8	988
65e	Ph	Ph	6.27	7.40	8.07	6.90	19.0	---

[a] in $CDCl_3$, rel. TMS, δ-Skala. [b] in CCl_4, kompensiert, cm^{-1}, C-H-"out-of--plane"-Schwingung. [c] AMX_3-System, J_{AM}= 17 8 Hz, J_{AX}= 1.5 Hz, J_{MX}= 6.0 Hz.

Die Cp-Gruppen der Komplexe 65 sind jeweils chemisch äquivalent und absorbieren damit übereinstimmend in Form eines gemeinsamen Singuletts (Tabelle 8) ⊕.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) von 65d zeigt bei δ = 139.0, 128.4, 126.6 und 125.8 die Signale der Phenylgruppe. Die Cp-Kohlenstoffe absorbieren beiδ=113.0. Die C-Atome der

⊕ Wailes et al. haben bei der Reaktion von 54 mit Phenylacetylen ein Produkt erhalten, dem sie die Struktur von 65d zuordnen. Die angegebenen ^{1}H--NMR-Daten zeigen aber, daß es sich um eine andere Verbindung handeln muß [45].

Vinylgruppe zeigen Signale bei δ = 177.7 (d, $^1J_{CH}$ = 122 Hz) und 140.5 (d, $^1J_{CH}$ = 153 Hz). Ein Vergleich mit den Daten anderer Vinyl-Komplexe ⊕ zeigt, daß dem zum Zirconiumatom α-ständigen Kohlenstoff das Signal bei tieferem Feld zuzuordnen ist [48]. Während die Kopplungskonstante des ß-Kohlenstoffs charakteristisch für die sp^2-Hybridisierung ist [46,47], ist die des α-Kohlenstoffs ungewöhnlich stark erniedrigt.

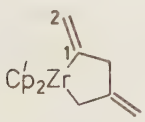
Wir haben die Vinylzirconocen-Komplexe 65 mit Zirconocen(hydrid)chlorid (54) umgesetzt, in der Hoffnung, daß analog zur Bildung des μ-Ethylenzirconocen-Komplexes 66a die entsprechend substituierten μ-Olefin-Komplexe 66 gebildet werden. Dies war jedoch bei keinem unserer Versuche der Fall.

Der tert.-Butyl substituierte Vinyl-Komplex 65c reagiert mit 54 zu einer Vielzahl von Produkten, die nicht identifiziert wurden. Wir vermuten, daß während der Reaktion Isomerisierungen des Olefin-Liganden eintreten.

Bei der Umsetzung von 1-Propenylzirconocenchlorid (65b) mit 54 konnten zwei Reaktionsprodukte identifiziert werden. Neben 17% Zirconocendichlorid (16) werden ca. 22% n-Propylzirconocenchlorid (68a) erhalten. 68a wurde durch seine chemischen

---

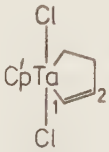
⊕



C1: δ = 209

C2: δ = 114.3

Lit.: 48b



C1: δ = 210.7

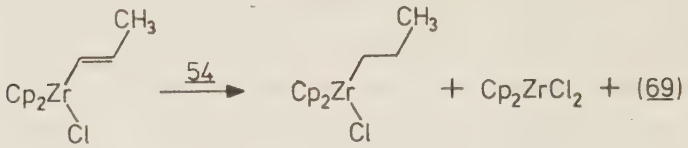
$^1J_{CH}$ = 139 Hz

C2: δ = 150.8

$^1J_{CH}$ = 145 Hz

Lit.: 48a

und spektroskopischen Eigenschaften charakterisiert [⊕].

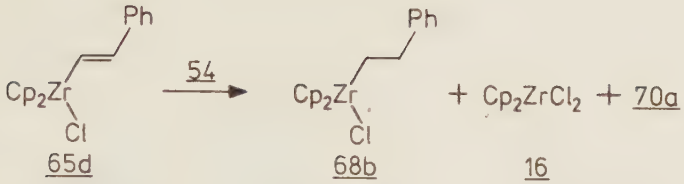


65b 68a 16

Zusätzlich erhält man einen braunen Niederschlag 69, der etwa 50% der Masse der eingesetzten Komplexe 65b und 54 ausmacht. 69 ist in allen Kohlenwasserstoffen völlig unlöslich. Eine Identifizierung dieser Verbindung ist nicht gelungen.
Um weiteren Aufschluß über die bei der Umsetzung der Vinyl--Komplexe 65 mit Zirconocen(hydrid)chlorid (54) ablaufenden Reaktionsschritte zu erhalten, wurde auch noch ß-Styrylzirconocenchlorid 65d mit 54 umgesetzt. Die Reaktion nimmt einen prinzipiell ähnlichen Verlauf wie zuvor bei der Umsetzung von 65b mit 54. Die entsprechend gebildeten Reaktionsprodukte sind Zirconocendichlorid (16) und (2-Phenylethyl)zirconocenchlorid 68b [⊕⊕] im Verhältnis von 1:1.

[⊕] Die Umsetzung von 68a mit Brom liefert 1-Brompropan. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) erkennt man neben einem Singulett für zwei Cp-Gruppen bei δ = 5.83 ein breites Signal des Propyl-Liganden bei δ = 1.30.

[⊕⊕] 68b wurde durch die Umsetzung von 54 mit Styrol auf einem unabhängigen Weg dargestellt [25a]. Die Hydrolyse von 68b gibt Anlaß zur Bildung von 16 neben Ethylbenzol; bei der Umsetzung mit Brom erhält man 1-Brom-2-phenylethan. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) absorbieren die aromatischen Protonen bei δ = 7.13 (s, 5H), die der Cp-Gruppen bei δ = 5.77 (s, 10H). Die Methylengruppen geben Anlaß zu den Multipletts bei δ = 2.83 und 1.40 (je 2H).



Statt des unlöslichen, nicht identifizierten Niederschlags 69 wird jetzt aber eine definierte Verbindung 70a als weiteres Produkt erhalten, das in 34%iger Ausbeute isoliert wird. Aus Toluol/Pentan kristallisiert 70a in Form tiefroter Rhomben mit Kantenlängen bis zu 2 mm, die bei 215-6°C schmelzen. Durch eine Röntgenstrukturanalyse [⊕] dieser Kristalle wurde die Struktur von 70a ermittelt (Abbildung 8). 70a ist ein zweikerniger Zirconocen-Komplex, der formal durch die Addition von "Zirconocen" an die C=C-Doppelbindung und den Chlorid-Liganden von ß-Styrylzirconocenchlorid 65d gebildet wird und als μ-(β-η^1: α-β-η^2-Styryl)-μ-chloro-bis[bis(η^5-Cyclopentadienyl)-zirconium] beschrieben werden kann.

Der Abstand der Zirconiumatome von den Kohlenstoffen der Cp-Liganden ist mit durchschnittlich 2.53 Å typisch für Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium-IV-Komplexe. Dies gilt auch für die Winkel zwischen den Achsen zweier Cp-Gruppen der beiden Zirconocen-Gruppierungen mit 128.8° (Zr1) und 126.1° (Zr2) [15b]. Ungewöhnlich lang sind die Bindungen zwischen den beiden Zirconiumatomen und dem überbrückenden Chlorid-Liganden mit

---

[⊕] Die Röntgenstrukturanalyse wurde von J.L.Atwood durchgeführt. Experimentelle Details sind daher nicht Teil dieser Arbeit.

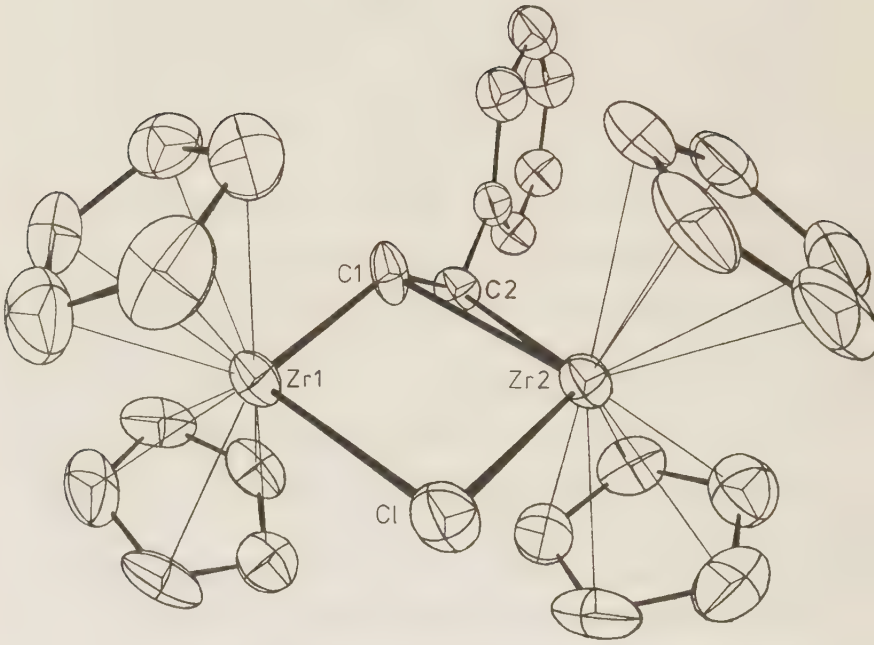
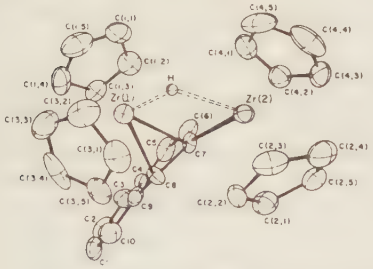


Abbildung 8. Molekulare Geometrie von 70a.

2.541 Å (Zr1-Cl) und 2.627 Å (Zr2-Cl) im Vergleich zu denen in Zirconocendichlorid (16, 2.309 Å [15b]) und μ-Oxo-bis(zirconocenchlorid) (2.45 Å [31b]). Die Zr1-C1-Bindung kann mit 2.194 Å als sehr kurze Zirconium-Kohlenstoff-σ-Bindung beschrieben werden (typisch sind ca. 2.25 Å [15b,31a]). Die beiden Zr2-C-Bindungen sind dagegen mit Längen von 2.469 Å (Zr2-C1) und 2.431 Å (Zr2-C2) eher vergleichbar mit den Bindungen zu den Cp-Liganden und den π-Bindungen von Olefinzirconocen-Komplexen [47].

Komplexe mit überbrückenden η^1: η^2- Olefin-Liganden sind aus

der Chemie der späten Übergangsmetalle gut bekannt [49]. Bei den frühen Übergangsmetallen stellen Komplexe mit diesem Strukturmerkmal dagegen die Ausnahme dar. Pez hat einen Zirconocen-



-Komplex mit einem überbrückenden Naphthyl Liganden untersucht, dessen strukturelle Details denen von 70a sehr ähnlich sind [31d]. Die strukturellen Merkmale des μ-Styrylzirconocen-Komplexes 70a finden ihren Niederschlag in den spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindung. Im Massenspektrum zeigt 70a den Molekülpeak (M^+) bei m/e = 578 ⊕, der die für eine Verbindung mit einem Zr_2Cl-Fragment typische Isotopenverteilung zeigt. Im IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) zeigt 70a die für Zirconocen-Gruppierungen charakteristischen Banden [14] bei 3100, 1437 und 1010 cm^{-1}. Eine der C-H-"out-of-plane"-Schwingung des trans-Vinyl-Liganden von ß-Styrylzirconocenchlorid (65d, Tabelle 8) analoge Bande ist im IR-Spektrum von 70a nicht mehr vorhanden. Durch die unsymmetrische Anordnung des μ-Styryl-Liganden sind die vier Cp-Gruppen von 70a chemisch unterschiedlich und geben Anlaß zu vier Singuletts bei δ = 5.65, 5.39, 5.29 und 4.88 (Abbildung 9). Die Protonen der Phenylgruppe absorbieren als Multiplett bei δ = 7.20. Die Dubletts bei δ = 7.70 und 4.56 ($^3J_{HH}$ = 18.2 Hz) sind den beiden "olefinischen" Protonen zuzuordnen, wobei das Signal bei tieferem

---

⊕ Bezogen auf die Isotope größter Häufigkeit, ^{90}Zr (51.5%) und ^{35}Cl (75.5%)

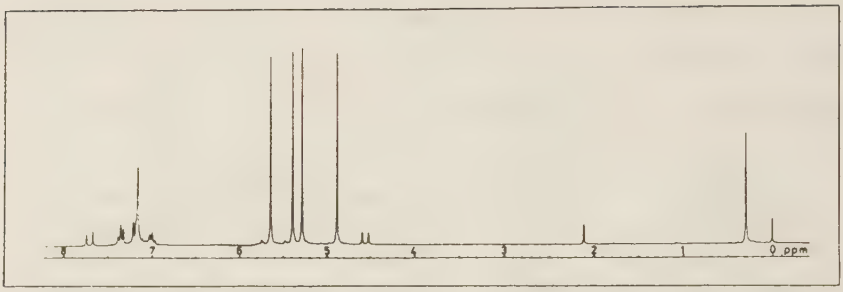
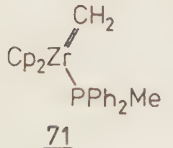


Abbildung 9. ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz. Benzol-D_6. rel. TMS) von 70a.

Feld in Analogie zu 65d (Tabelle 8) von dem zu beiden Zirconiumatomen α-ständigen Proton verursacht wird. Während die Lage dieses Signals im Vergleich zu 65d kaum verändert ist, bewirkt die zusätzliche Koordination der Zirconocengruppe an die C=C-Doppelbindung eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des ß-Kohlenstoffs. Ein solcher Effekt wird häufig bei π-Olefin-Komplexen beobachtet [47,52b]. Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 70a (Benzol-D_6, rel.TMS) beobachtet man neben den Signalen der Cp-Liganden bei δ = 106.7, 106.3, 105.9 und 104.9 die der Phenylgruppe. Die Signale der "olefinischen" Kohlenstoffe wurden durch Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Daten von ß-Styrylzirconocenchlorid (65d) zugeordnet. So absorbiert der zu zwei Zirconiumatomen ß-ständige Kohlenstoff bei δ = 84.9 ($^{1}J_{CH}$ = 145 Hz). Der im Vergleich zu 65d leicht erniedrigte Wert von $^{1}J_{CH}$ und die Verschiebung des Signals zu höherem Feld deuten auf einen durch das zusätzlich koordinierte Zirconiumatom erniedrigten s-Charakter der Hybridisierung dieses Kohlenstoffs hin [33a]; ähnliche Effekte werden auch bei anderen π-Olefin-

-Komplexen beobachtet [46,47,52b]. Der durch eine σ-Bindung an Zr1 fixierte α-Kohlenstoff zeigt ein Signal bei δ = 170.3 ($^1J_{CH}$ = 108 Hz). Die Lage dieses Signals stimmt mit der des entsprechenden Signals von 65d überein, wohingegen die schon bei 65d mit $^1J_{CH}$ = 122 Hz sehr kleine Kopplungskonstante nochmals drastisch erniedrigt worden ist. Diese Eigenschaften des zu beiden Zirconiumatomen α-ständigen Kohlenstoffs in 70a kann unserer Meinung nach zwei Ursachen haben. Zum einen könnte der große sterische Anspruch ⊕ der beiden Zirconocen-Gruppierungen einen solchen Einfluß haben [46a,b]. Auf einen elektronischen Einfluß weisen Komplexe mit vergleichbaren Gruppierungen hin, wie zum Beispiel Ti-CH_2-Al [50]. Schwartz und Gell ordnen einem Zr-CH_2-Zr-Fragment ein Signal bei δ = 173.1 mit $^1J_{CH}$ = 119.5 Hz zu [51]. In der zitierten Literatur werden Verbindungen mit solchen Strukturmerkmalen mit Carben-Komplexen verglichen, die in der Tat ähnliche ^{13}C-NMR-Daten zeigen [52]. Der Kohlenstoff des bisher einzigen Carben-Zirconocen-Komplexes 71 absorbiert bei δ = 248.6 mit $^1J_{CH}$ = 121 Hz [51]. Möglicherweise besitzt auch der μ-Styrylzirconocen-Komplex 70a teilweise ähnliche Eigenschaften wie ein Carben-Komplex.



71

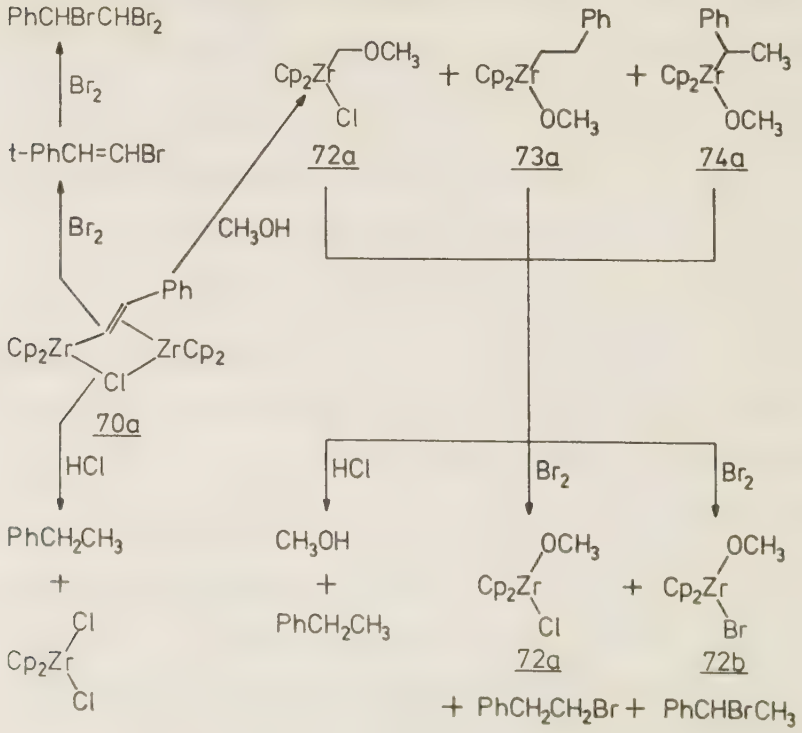
Wir haben durch die Umsetzung von 70a mit einigen Reagenzien die chemische Reaktivität dieser Verbindung untersucht. Die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure gibt Anlaß zur Bildung von

---

⊕ Werte des aliphatischen Kohlenstoffs in Ph-CH_3: δ = 21, $^1J_{CH}$ = 126 Hz; Ph_2CH_2: δ = 36, $^1J_{CH}$ = 126 Hz; Ph_3CH: δ = 61, $^1J_{CH}$ = 107 Hz. [46b]

Zirconocendichlorid (16) und Ethylbenzol. Bei der Umsetzung mit Brom erhält man 1,1,2-Tribrom-2-phenylethan. Setzt man die Reagenzien im Unterschuß ein, so ist die Charakterisierung verschiedener Zwischenprodukte möglich. So wird mit zwei Äquivalenten Brom zunächst ß-Bromstyrol gebildet, das dann mit überschüssigem Brom zu 1,1,2-Tribrom-2-phenylethan weiterreagiert. Mit zwei Äquivalenten Methanol bildet 70a ein Gemisch der drei Komplexe 72a, 73a und 74a im Verhältnis von 2:1:1.

Schema 7. Abbauprodukte von μ-Styrylzirconocen-Komplex 70a



Methoxizirconocenchlorid (72a) kann durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden, Methoxy(2-phenylethyl)-zirconocen (73a) und Methoxy(1-phenylethyl)zirconocen (74a) werden durch ihre Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemischs und durch ihre Abbauprodukte (Schema 7) identifiziert.

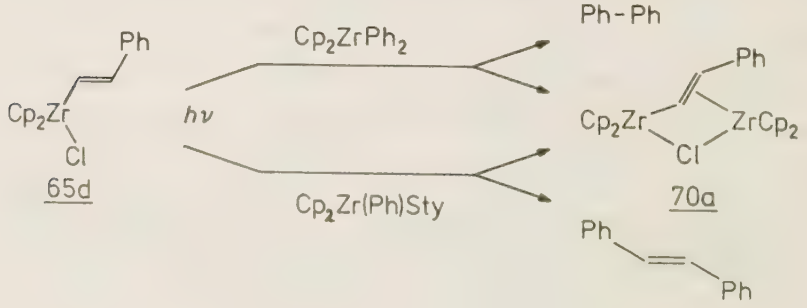
Die Zirconium-Kohlenstoff-σ-Bindung von 70a sollte die Insertion von Kohlenmonoxid ermöglichen [4]. In der Tat nimmt 70a unter Normalbedingungen rasch ein Äquivalent CO auf. Der dabei gebildete Komplex 75 liefert bei der Hydrolyse Dihydrozimtaldehyd als organisches Produkt. Bei der Umsetzung von 75 mit Brom erhält man nach wässriger Aufarbeitung trans-Zimtsäure. Aus diesen Abbauprodukten und den spektroskopischen Eigenschaften schließen wir für 75 auf die Struktur eines cyclischen Enolats.

70a 75

Das Massenspektrum von 75 zeigt bei m/e = 606 den M^+-Peak und bei m/e = 578 einen Peak für M^+-CO. Im IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) erkennt man die für Zirconocen-Gruppierungen charakteristischen Banden bei 3100, 1435 und 1012 cm^{-1}. Eine Enolatbande oberhalb von 1600 cm^{-1} konnte nicht beobachtet werden, was auf eine zusätzliche Koordinierung der C=C-Doppelbindung an ein Zirconiumatom schließen läßt (zum Vergleich siehe Tabelle 4, Seite 25). Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6,

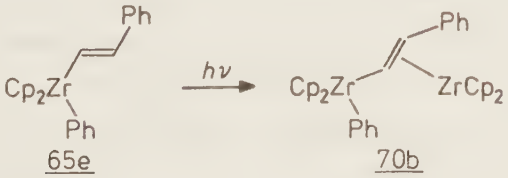
rel. TMS) von 75 erkennt man neben den Signalen der Phenylgruppe bei δ = 7.60 - 6.80 und denen der vier chemisch unterschiedlichen Cp-Gruppen bei δ = 5.91, 5.84, 5.80 und 5.34 ein Dublett bei δ = 2.80 ($^3J_{HH}$ = 5 Hz). Wir ordnen dieses Signal dem benzylischen Proton von 75 zu. Im ^{13}C-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) zeigen die Phenylgruppe und die Cp-Gruppen (δ = 111.7, 110.3, 109.5 und 108.9) charakteristische Signale. Daneben erkennt man bei δ = 63.6 ($^1J_{CH}$ = 131 Hz) ein Signal, dessen Lage und Kopplungskonstante für einen benzylischen Kohlenstoff charakteristisch sind (vergleiche Diphenylzirconaindan 7f, diese Arbeit, Seite 11). Ein weiteres Signal bei δ = 195.0 zeigt im "gated-decoupled"-Spektrum keine Aufspaltung und kann dem quartärnären Enolat-Kohlenstoff von 75 zugeordnet werden (vergleiche Tabelle 4, Seite 25). Die Signale des olefinischen Protons und des entsprechenden Kohlenstoffs konnten in den NMR-Spektren von 75 nicht identifiziert werden. Wir vermuten, daß sie von denen der Cp-Liganden überdeckt werden.

μ-Styryl-μ-chloro-bis(zirconocen) 70a kann auf zwei weiteren, unabhängigen Wegen dargestellt werden. Photolysiert man eine Lösung von ß-Styrylzirconocenchlorid 65d in Gegenwart von Di-



phenylzirconocen (12), so erhält man 70a neben Biphenyl. Die Photolyse von 65d in Gegenwart von Phenyl(ß-styryl)zirconocen 65e liefert ebenfalls 70a; als weiteres Produkt kann jetzt trans-Stilben nachgewiesen werden.

Ein neues, interessantes Produkt erhält man, wenn Phenyl(ß--styryl)zirconocen 65e in einer Lösung photolysiert wird, die keine weiteren Reagenzien enthält. Neben trans-Stilben erhält man den Komplex 70b, dessen spektroskopische und chemische Eigenschaften weitgehend analog zu denen von 70a sind. Die Hydrolyse von 70b liefert neben Zirconocendichlorid (16) und Ethylbenzol auch Benzol; ebenso findet man bei der Umsetzung mit Brom neben ß-Bromstyrol auch Brombenzol als organisches Produkt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Benzol-D_6, rel. TMS) zeigt 70b Signale für vier chemisch unterschiedliche Cp-Gruppen bei δ = 5.50, 5.10, 5.03 und 4.97, sowie für zwei "olefinische" Protonen bei δ = 7.87 und 6.87, die mit ihren Kopplungskonstanten von $^3J_{HH}$ = 18 Hz auf einen trans-Styryl-Liganden hinweisen. Das Multiplett bei δ = 7.25 entspricht zehn Protonen und weist auf die schon durch die Bildung von Benzol bzw. Brombenzol nahegelegte Gegenwart eines Phenyl-Liganden hin.



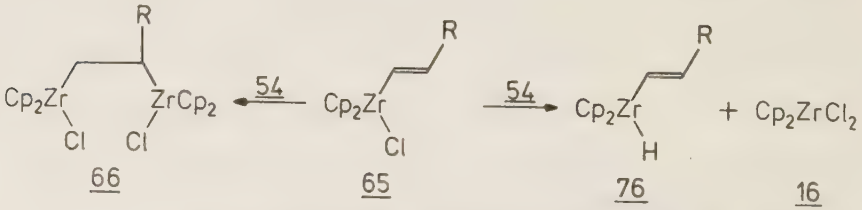
65e 70b

Dieser Phenyl-Ligand ist nicht, wie der Chlorid-Ligand von 70a, an das Zirconiumatom der Zirconocen-Gruppierung gebunden $^{\oplus}$.

Die Stabilität von μ-(η^1: η^2)-Olefinzirconocen-Komplexen ist also nicht wesentlich von der Möglichkeit abhängig, eine zweite Brücke zwischen den Zirconiumatomen zu bilden.

4.2. Die Addition von "Zirconocen" an Vinylzirconocen--Komplexe.

Vinylzirconocenchloride wie 65 können prinzipiell auf zwei unterschiedliche Weisen mit Zirconocen(hydrid)chlorid (54) reagieren. Neben der Addition des Hydrids an die C=C-Doppelbindung des Vinyl-Liganden von 65 [25a] besteht die Möglichkeit, den Chlorid-Liganden von 65 gegen den Hydrid-Liganden von 54 auszutauschen [24] (zum Vergleich siehe Kapitel 3.1 dieser Arbeit, Seite 40).



66 65 76 16

Im Falle des unsubstituierten Vinylzirconocenchlorids (65a) ist die Addition von 54 an den Vinyl-Liganden offensichtlich sehr viel schneller als der mögliche Ligandenaustausch, so daß einzig die Bildung des μ-Ethylenzirconocen-Komplexes 66a beobachtet wird. Von der Einführung eines Substituenten R in den

---

[e] Die Protonen π-komplexierter Aromaten absorbieren im ^{1}H-NMR-Spektrum bei deutlich höherem Feld als für den Phenyl-Liganden von 70b beobachtet [53].

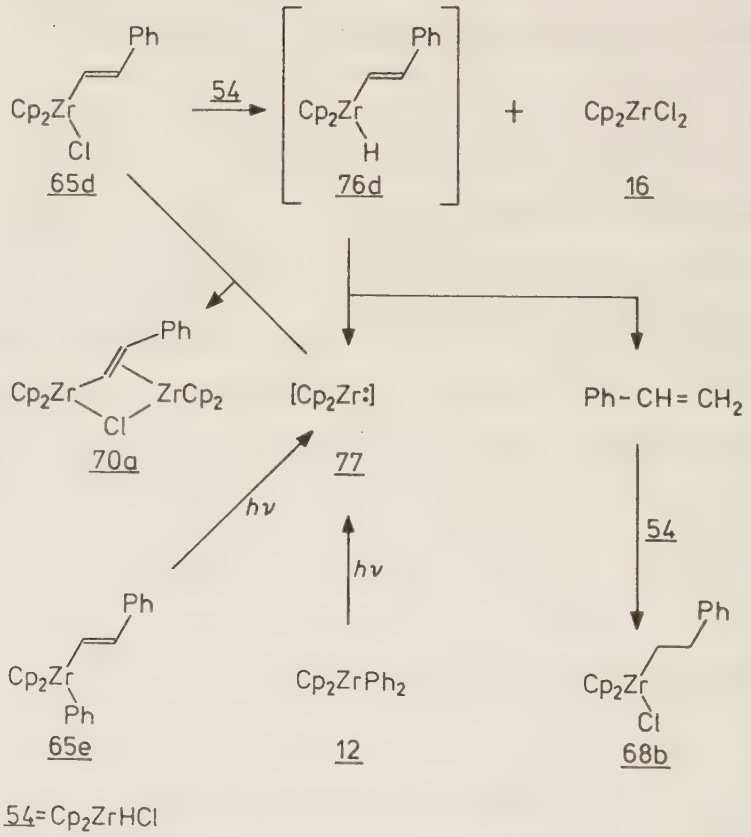
Vinyl-Liganden ist kein großer Einfluß auf die Geschwindigkeit des Ligandenaustauschs zu erwarten. Sie verlangsamt aber offenbar die Addition des Hydrids 54 an die C=C-Doppelbindung so stark, daß die Produkte dieser Reaktion nicht mehr beobachtet werden. Wir nehmen an, daß bei der Umsetzung der substituierten Vinylzirconocen-Komplexe 65b-d mit 54 nur noch die Ligandenaustauschreaktion stattfindet. Das dabei gebildete Zirconocendichlorid (16) konnte bei diesen Umsetzungen als Produkt nachgewiesen werden. Die ebenfalls gebildeten Vinylzirconocenhydride 76 sind unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern "zerfallen" unter reduktiver Eliminierung des entsprechenden Olefins (hier Propen bzw. Styrol) zu "Zirconocen" (77) [⊕]. Durch die Addition eines weiteren Äquivalents Zirconocen(hydrid)chlorid (54) an das freigesetzte Olefin kann zwanglos die Bildung der beobachteten Alkylzirconocenchloride 68 erklärt werden [25a]. Die Struktur von 70a erklärt den Verbleib des als Intermediärprodukt gebildeten "Zirconocens" (77): durch die Addition an das Ausgangsmaterial, ß-Styrylzirconocenchlorid 65d wird direkt das beobachtete Produkt 70a gebildet.

Schema 8 zeigt den von uns vorgeschlagenen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von ß-Styrylzirconocenchlorid 65d mit Zirconocen(hydrid)chlorid (54). Die bei der entsprechenden Reaktion von Propenyl-Komplex 65b mit 54 gebildeten Produkte legen nahe, daß auch hier ein solcher Reaktionsverlauf beob-

---

[⊕] Die reduktive Eliminierung von Alkanen ist eine bei Alkylzirconocenhydriden häufig beobachtete Reaktion [16].

Schema 8. Bildungsweisen des μ-Styrylzirconocen-Komplexes 70a.



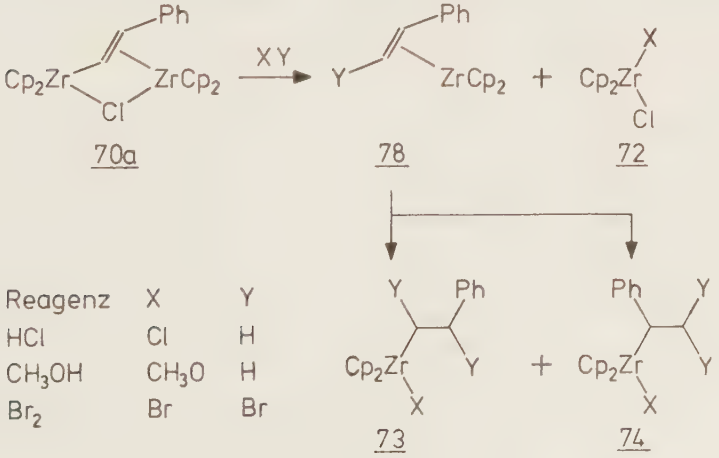
achtet wird. Allerdings konnte das unlösliche Produkt 69 nicht identifiziert werden; eine zu 70a ähnliche Struktur ist aber zu vermuten.

Zahlreiche experimentelle Ergebnisse zeigen, daß bei der Photolyse von Diphenylzirconocen (12) intermediär das monomer nicht isolierbare "Zirconocen" (77) gebildet wird [12,54]. Die

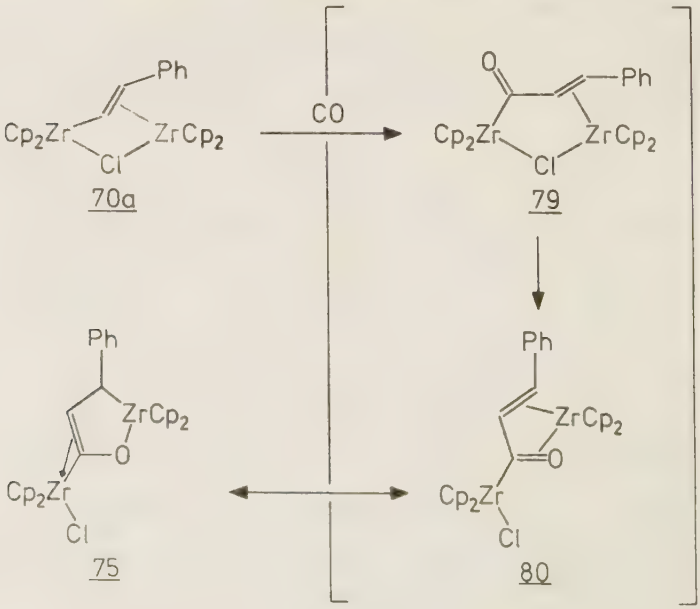
Bildung von trans-Stilben bei der Photolyse von Phenyl(ß-styryl)zirconocen 65e legt nahe, daß auch hier "Zirconocen" (77) als Intermediärprodukt auftritt. Das auf diesen beiden Wegen photochemisch in situ dargestellte "Zirconocen" (77) kann in Gegenwart von ß-Styrylzirconocenchlorid 65d natürlich, wie das durch reduktive Eliminierung gebildete 77, an dieses Molekül unter Bildung von 70a addieren. In Abwesenheit von 65d kann das bei der Photolyse von 65e gebildete 77 an das Ausgangsmaterial addieren und so den µ-Styrylzirconocen-Komplex 70b bilden.

Die chemische Reaktivität von 70a wird durch die sehr reaktive Zr-C-σ-Bindung bestimmt. Durch die bei der Protolyse und der Halogenierung beobachteten Zwischenprodukte wird nahegelegt, daß zunächst diese Bindung gebrochen wird.

Wir nehmen an, daß dabei zunächst in allen Fällen ein π-Olefin-Komplex 78 gebildet wird. Durch Folgereaktionen von 78 mit



weiterem Reagenz können dann die beobachteten Zwischen- und Endprodukte gebildet werden (Schema 7, Seite 90). Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methanol konnten die Komplexe 72a, 73a und 74a identifiziert werden. Die entsprechenden Verbindungen 73b und 74b (X,Y= Br), deren Bildung bei der Reaktion mit Brom zu vermuten ist, haben die attraktive Möglichkeit, durch eine ß-Brom-Eliminierung das beobachtete Produkt ß-Bromstyrol zu bilden (siehe diese Arbeit, Seite 38).
Bei der Carbonylierung von 70a wird vermutlich zunächst durch die Insertion von CO in die Zr-C-σ-Bindung der Acyl-Komplex 79 gebildet [4,6]. Die im Vergleich zum elektronegativen Chlorid--Liganden von 79 besseren Donor-Eigenschaften des Carbonyl--Sauerstoffs könnten eine Isomerisierung einleiten, die zu dem



η^2-Olefin-η^2-Keton-Komplex 80 führen würde. Der folgende Ringschluß zum beobachteten cyclischen Zirconiumenolat-Komplex 75 entspricht dem Gleichgewicht zwischen Bis-Olefin-Komplexen und Metallacyclopentanen [10,47a] bzw. dem von uns beobachteten Gleichgewicht zwischen Arin-Olefin-Komplexen und Zirconaindanen (vergleiche diese Arbeit, Seite 15).
Bei allen von uns durchgeführten Umsetzungen des μ-Styrylzirconocen-Komplexes 70a ist also anzunehmen, daß zunächst die Zr-C-σ-Bindung mit der eingesetzten Verbindung reagiert. Durch Folgereaktionen werden dann die jeweils beobachteten stabilen Produkte gebildet.

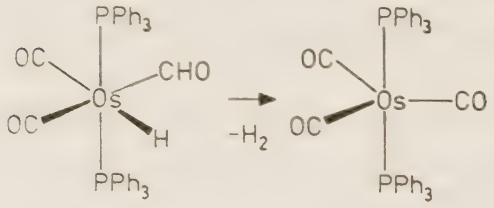
5. Die Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplexen.

Bei der Carbonylierung von Alkylzirconocen-Komplexen wird das in den Komplex eintretende CO-Molekül zunächst an das verfügbare Acceptororbital des Zirconiumatoms koordiniert [9]. Durch die anschließende Wanderung eines Alkyl-Liganden zum Carbonylkohlenstoff werden stabile η^2-Acylzirconocen-Komplexe gebildet [4,6]. Man könnte vermuten, daß bei der Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplexen eine ähnliche Reaktionsfolge unter Bildung von η^2-Formyl-Komplexen durchlaufen wird. Tatsächlich konnte aber die Bildung eines Formyl-Komplexes aus einem Übergangsmetall(carbonyl)hydrid bis heute nicht experimentell ⊕

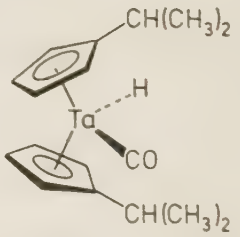
⊕ Die Bildung eines Thioformylosmium-Komplexes durch die beschriebene Reaktionsfolge wurde von Roper et al. beobachtet [55].

beobachtet werden. Die in der Literatur bekannten Beispiele stabiler Formyl-Komplexe sind durch andere Reaktionen, meistens die intermolekulare Übertragung eines Hydrids auf Carbonyl-Komplexe, gebildet worden [56].

Die Wanderung eines Hydrid-Liganden vom Metallatom zum Kohlenstoff eines komplexierten CO-Moleküls scheint keiner besonderen kinetischen Hinderung zu unterliegen. Dies kann aus der Vielzahl der leicht verlaufenden Rückreaktionen geschlossen werden. So beobachten Roper et al. beispielsweise den Zerfall des Formylosmium-Komplexes 81 zum Carbonyl-Komplex 82 unter Freisetzung von Wasserstoff [56c].



81 82



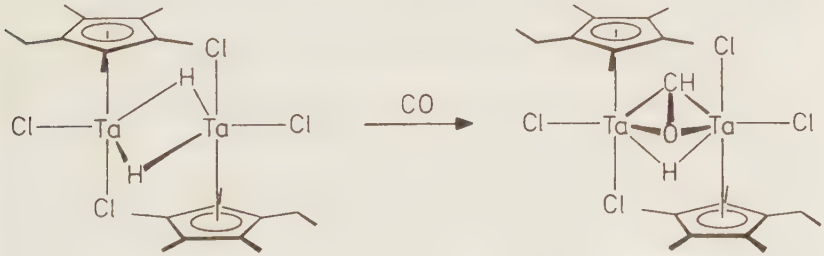
83

Ähnliche Prozesse, bei denen Formyl-Komplexe teilweise sogar als Hydrid-Donatoren fungieren, wurden auch von Casey [56a] und Gladisz [56b] beobachtet. Auch quantenmechanische Rechnungen von Berke und Hoffmann am Beispiel von Mangan-Komplexen deuten in diese Richtung. Aus ihren Rechnungen kann für die Wanderung von Hydrid-Liganden (E_A ca. 16 kcal/mol) sogar auf eine kinetische Begünstigung gegenüber der von Alkyl-Liganden (E_A ca. 20 kcal/mol) geschlossen werden [6].

Demzufolge scheinen thermodynamische Gründe ausschlaggebend

dafür zu sein, daß die Bildung von Formyl-Komplexen aus Carbonyl-Hydrid-Komplexen unterbleibt. Während der Tantal-Carbonyl--Hydrid-Komplex 83 keinen entsprechenden Formyl-Komplex bildet [57], ist die Rückreaktion, wie schon beschrieben, ein häufig beobachteter Prozeß.

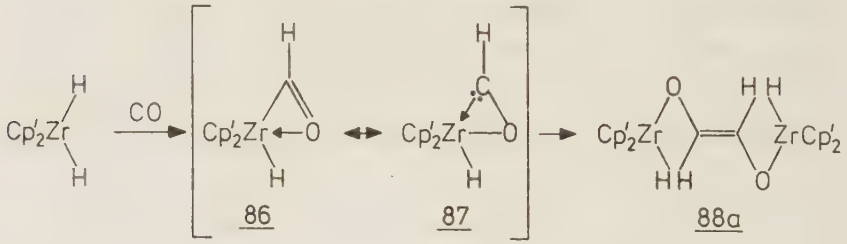
Trotzdem ist aufgrund dieser Experimente nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß bei Carbonylierungen von Metallhydrid--Komplexen Formyl-Komplexe als kurzlebige, reaktive Intermediate auftreten. Besondere Faktoren können zu einer Verbesserung der thermodynamischen Verhältnisse beitragen. So können Metalle mit hoher Oxigenophilie durch die zusätzliche Koordinierung des Formyl-Sauerstoffs zu einer Stabilisierung beitragen, so wie es bei sehr vielen η^2-Acyl-Komplexen beobachtet wird [4]. Ein Beispiel für diese Art der Stabilisierung eines Formyl-Komplexes wurde kürzlich von Schrock et al. beschrieben [58]. Der bei der Carbonylierung des Tantal-Hydrid-Komplexes



84 85

84 gebildete μ-Formyl-Komplex 85 besitzt einen durch die Koordination von Sauerstoff und Kohlenstoff zu zwei Tantalatomen stabilisierten Formyl-Liganden.

Einen ähnlichen Stabilisierungseffekt postuliert Bercaw bei einem von ihm als Zwischenprodukt der Carbonylierung von Permethylzirconocendihydrid angenommenen Formylzirconocen-Komplex. Die Wechselwirkung zwischen dem Zirconium- und dem Sauerstoffatom wird hier als so stark vermutet, daß dem Formyl-Komplex 86 der Charakter eines Zirconoxicarben-Komplexes 87 zukommen soll [5b] ⊕.



Neben anderen, mehrstufigen Mechanismen schlägt Bercaw zur Erklärung der beobachteten Bildung des μ-Ethylendiolatozirconiumkomplexes 88a die direkte Dimerisierung des Zirconoxicarben-Komplexes 87 vor. In Ermangelung isolierter Zwischenstufen muß den von Bercaw vorgeschlagenen Bildungsweisen des CO-Kupplungsprodukts 88a allerdings ein spekulativer Charakter zugeschrieben werden.

Wir haben eine Reihe ähnlicher, strukturell verschiedener Zirconiumhydride carbonyliert und bei der Umsetzung von μ-Benzaldehyd-μ-hydrido-bis(zirconocen)hydrid 53b mit CO Zwischenprodukte isolieren können, die eine wesentlich erweiterte experi-

---

⊕ Stabile zweikernige Metalloxicarben-Komplexe sind vom Zirconium [5c] und anderen Metallen [59] bekannt.

mentelle Basis zum Verständnis der Bildung von CO-Kupplungsprodukten darstellen. Die Ergebnisse unserer Versuche werden im Folgenden beschrieben.

5.1. Die Carbonylierung von zweikernigen μ-Aldehydzirconocenhydriden.

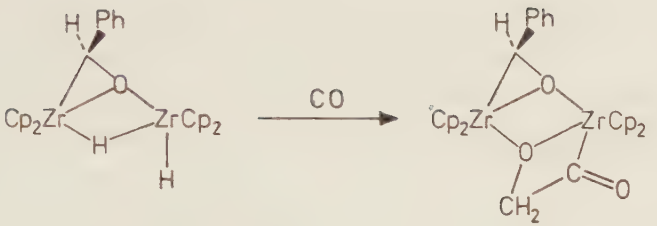
Wir haben die in Kapitel 3.1. dieser Arbeit beschriebenen μ-Aldehyd-μ-hydridozirconocenhydride 53a-c mit CO umgesetzt. Im Falle der μ-Acetaldehyd- bzw. μ-Propionaldehyd-überbrückten Zirconocenhydride 53a und 53c wurde eine Vielzahl verschiedener Produkte erhalten, die nicht identifiziert worden sind. Wir vermuten, daß hier CO nicht nur in die Zr-H-Bindungen, sondern auch in die Zr-C-Bindungen der Aldehydbrücken eingebaut wurde. Dagegen erhält man bei der Carbonylierung des Komplexes 53b, der eine sterisch anspruchsvollere Benzaldehydbrücke besitzt, Produkte, die hinreichend einfach zusammengesetzt sind und eine Charakterisierung ermöglichen.
Die im Folgenden beschriebenen Produkte der Carbonylierung von μ-Benzaldehydzirconocen-Komplex 53b besitzen ausnahmslos das bei allen Reaktionsschritten unveränderte μ-(O-η^1: 1-O-η^2-Benzaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium]-Fragment. Dies wird durch die Bildung von Zirconocendichlorid (16) und Benzylalkohol bei der Umsetzung dieser Produkte mit verdünnter Salzsäure sowie durch deren spektroskopische Daten (Tabelle 9) belegt.
Der μ-Benzaldehyd-μ-hydridozirconocen-Komplex 53b reagiert un-

Tabelle 9. NMR- und IR-Daten des Fragments $(Cp_2Zr)_2(OCHPh)$.

	^{1}H-NMR[a]			^{13}C-NMR[a]			IR[b]
Verb.	Ph	Cp	CH	Ph	Cp	CH/J[c]	Cp_2Zr
53b[d]	7.45	5.73	3.58	153.2	105.5	80.5	3100
	bis	5.48		122.3	105.4		1443
	6.80	5.37		121.2	104.4	156.6	1015
		5.12		-----	104.1	Hz	----
89	7.85	6.18	4.25	151.6	109.8	83.3	3100
	bis	6.08		127.8	109.5		1445
	6.80	5.94		121.9	109.3	152.7	1020
		5.68		120.3	108.4	Hz	----
90	7.60	6.08	3.85	152.2	109.4	80.0	3100
	bis	6.00		127.5	108.3		1440
	6.78	5.90		121.5	108.1	160.2	1017
		5.65		120.1	107.7	Hz	----
92	7.65	6.25	4.56	151.7	113.2	82.1	3100
	bis	6.10		128.1	111.7		1440
	6.85	6.00		122.4	109.3	152.1	1014
		5.66		120.9	108.8	Hz	----

[a] in $CDCl_3$, rel. TMS, δ-Skala. [b] in C_6D_6, kompensiert, cm^{-1}. [c] d, $^1J_{CH}$ [d] NMR-Spektren in C_6D_6.

ter Normalbedingungen nicht mit CO. Setzt man 53b aber bei Raumtemperatur einem erhöhten CO-Druck (100 bar) aus, so beobachtet man die Bildung eines einzigen Produkts 89. Aufgrund seiner spektroskopischen Daten und der später beschriebenen chemischen Eigenschaften ordnen wir 89 die Struktur eines μ-Benzaldehyd-μ-(2-hydroxylatoacetyl)zirconocen-Komplexes zu. Neben den Signalen des $(Cp_2Zr)_2(OCHPh)$-Fragments (Tabelle 9) erkennt man in den NMR-Spektren von 89 die Signale des μ-(2-Hydroxylatoacetyl)-Liganden. Die durch das Chiralitätszentrum der μ-Benzaldehydbrücke chemisch unterschiedlichen Protonen



53b 89

der Methylengruppe bilden im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 10) ein AB-System mit Absorptionen bei δ = 4.63 (A-Teil, $^{2}J_{HH}$ = 14.8 Hz) und δ = 4.23 (B-Teil).

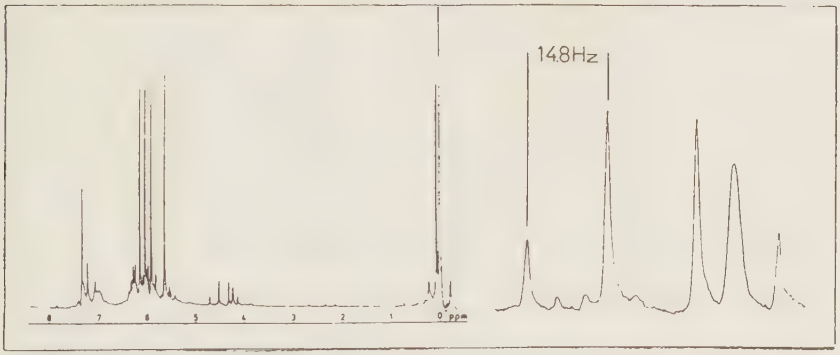
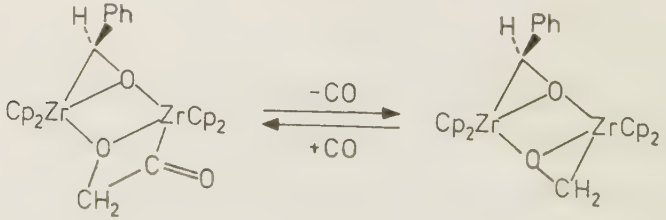


Abbildung 10. ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 89. Rechts daneben ist das AB-System der CH_2-Gruppe vergrößert abgebildet.

Der Kohlenstoff dieser Methylengruppe absorbiert im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) bei δ = 94.9 (t, $^{1}J_{CH}$ = 141.0 Hz). Charakteristisch für die Bindungsverhältnisse in der Hydroxylatoacetylbrücke ist das IR-Spektrum (Benzol-D_6, kompensiert) von 89. Die Bande bei 1665 cm^{-1} ist der Carbonylgruppe dieses Liganden zuzuordnen. Ihre Lage bei Wellenzahlen deutlich ober-

halb von 1600 cm^{-1} zeigt, daß keine zusätzliche Koordinierung des Carbonylsauerstoffs an das benachbarte Zirconiumatom vorhanden ist [4]. Der Verzicht auf diese Art der bei sehr vielen Acyl-Komplexen beobachteten Stabilisierung [4] kann unserer Meinung nach nur bedeuten, daß das Zirconiumatom bereits auf andere Weise koordinativ gesättigt ist. Wir nehmen daher an, daß der Sauerstoff der Hydroxylato-Gruppierung eine überbrückende Funktion hat.

Die chemische Reaktivität von 89 liefert deutliche Hinweise auf die Art seiner Bildung. 89 erweist sich nämlich als thermisch bemerkenswert labil. Erwärmt man eine Lösung von 89 auf 70°C, so ist schon nach wenigen Minuten eine vollständige Umsetzung zu beobachten. Dabei wird unter Abspaltung eines Äquivalents CO ein neues Produkt 90 gebildet. Diese Decarbonylierungsreaktion ist reversibel. Carbonyliert man 90 bei Raumtemperatur und erhöhtem CO-Druck (100 bar), so bildet sich 89 quantitativ zurück. Durch die Bildung von Methanol neben Benzylalkohol und Cp_2ZrCl_2 (16) bei der Hydrolyse, sowie durch die spektroskopischen Daten wird für 90 die Struktur eines μ-Benzaldehyd-μ-formaldehydzirconocen- Komplexes nahegelegt. Wir nehmen an, daß 90 der direkte Vorläufer von 89 bei der



89 90

Carbonylierung von Dihydrid 53b ist.

Die spektroskopischen Eigenschaften des $(Cp_2Zr)_2(OCHPh)$-Fragments von 90 können Tabelle 9 entnommen werden. Zusätzlich erkennt man im ^{1}H-NMR-Spektrum von 90 (Abbildung 11) zwei Singuletts bei δ = 2.68 und 2.34, die wir den chemisch unterschiedlichen Protonen des μ-Formaldehyd-Liganden zuordnen. Es liegt hier unserer Meinung nach der sehr seltene Fall einer geminalen Kopplung mit $^2J_{HH}$= 0 Hz vor.

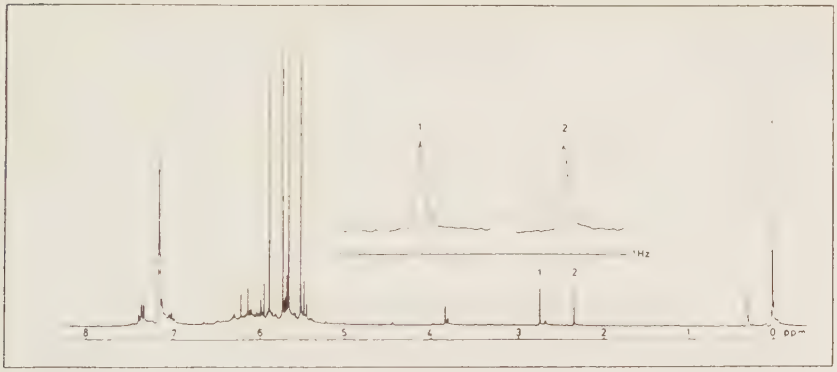
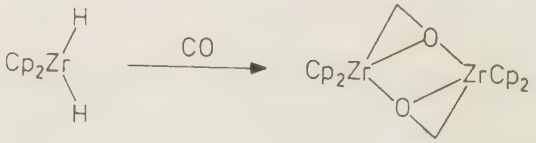


Abbildung 11. ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 90.

Der Kohlenstoff des μ-Formaldehyd-Liganden von 90 absorbiert im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) bei δ = 65.7 (t, $^1J_{CH}$= 152.6 Hz). Die C-H-Kopplungskonstante zeigt, daß diese Gruppierung als μ-(O-η^1; 1-O-η^2-Formaldehyd)-Ligand zu beschreiben ist.

Ein zu 90 sehr ähnlicher μ-Formaldehyd-Komplex 91 wird bei der Carbonylierung von Zirconocendihydrid (52) gebildet. Rührt man eine Suspension von 52 bei Raumtemperatur und erhöhtem CO-

-Druck (150 bar) für eine Woche, so kann man aus dem komplexen Produktgemisch in 14%iger Ausbeute den Komplex 91 durch Kristallisation isolieren. Die übrigen Reaktionsprodukte wurden von uns nicht identifiziert. Die Umsetzung von 91 mit Salzsäure liefert neben Zirconocendichlorid (16) Methanol als einziges Produkt. Im Massenspektrum erkennt man den M^+-Peak bei m/e = 500, der die für ein Molekül mit zwei Zirconiumatomen charakteristische Isotopenverteilung zeigt. Bei m/e = 470 liegt der Basispeak, der dem Verlust eines Formaldehydfragments entspricht (M^+-CH_2O). Im IR-Spektrum ($CDCl_3$, kompensiert) weisen die Banden bei 3100, 1438 und 1012 cm^{-1} auf die Gegenwart von Zirconocen Gruppierungen hin. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) von 91 zeigt zwei scharfe Singuletts bei δ = 5.77 und 2.70 im Intensitätsverhältnis von 5:1. Bis -155°C hinab zeigen sich in diesem Spektrum keinerlei dynamische Prozesse, so daß für 91 auf eine sehr symmetrische Anordnung der postulierten Formaldehyd-Liganden geschlossen werden kann. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum von 91 ($CDCl_3$, rel. TMS) sind nur zwei Signale zu erkennen. Das zu einem Dublett aufspaltende Signal bei δ = 107.4 ($^1J_{CH}$ = 170.6, relative Intensität 10) kann den Kohlenstoffatomen von Cp-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal bei δ = 69.2 spaltet zu einem Triplett auf ($^1J_{CH}$ = 150.8



52 91

Hz, relative Intensität 1) und ist charakteristisch für μ-Formaldehyd-Liganden, die mit einem Zirconiumatom einen Zirconaoxiranring bilden. Aus den beschriebenen Eigenschaften schließen wir für 91 auf einen zweikernigen Zirconocen-Komplex, der durch zwei entgegengesetzt angeordnete μ-Formaldehyd-Liganden symmetrisch überbrückt wird. Als erstes isolierbares Produkt bei der Carbonylierung der strukturell sehr unterschiedlichen Zirconocenhydride 52 und 53b wird also ein stabilisierter Formaldehydzirconocen-Komplex gebildet (91 bzw. 90). Ein ähnliches Resultat erhielten Floriani et al., die bei der Carbonylierung von Zirconocen(hydrid)chlorid (54) die Bildung des η^2-Formaldehydzirconocen-Komplexes 58a - $(Cp_2ZrCl)_2(CH_2O)$ - beobachteten [34]. Durch die Reaktion der Zr-C-σ-Bindung dieses Formaldehyd-Liganden von 90 mit weiterem CO wird dann das CO-Kupplungsprodukt 89 gebildet.

Führt man die Thermolyse des Acylzirconocen-Komplexes 89 bei einem CO-Druck von 150 bar durch, so kann die Rückreaktion zu 90 unterbunden werden. Statt dessen erhält man ein neues Produkt 92, das wie alle seine Vorläufer als zweikerniger, μ-Benzaldehyd-überbrückter Zirconocen-Komplex zu beschreiben ist (Tabelle 9). Weder im IR- noch im ^{1}H-NMR-Spektrum von 92 sind neben den Signalen dieses Fragments weitere hinreichend charakteristische Signale zu erkennen. Wir nehmen an, daß die Signale der vermutlich vorhandenen zweiten Brücke zwischen den Zirconiumatomen durch die im Bereich der Cp-Gruppen absorbierenden Verunreinigungen überdeckt werden. Die Struktur dieser Brücke kann aber durch das sehr charakteristische ^{13}C-NMR-Spek-

trum (Abbildung 11) aufgeklärt werden. Zusätzlich zu den Signalen des $-CP_3(Et)_2(OCMe)$-Fragments (Tabelle 9) beobachtet man zwei Signale bei $\delta = 131.4$ und 131.6, die zu je vier Linien aufspalten.

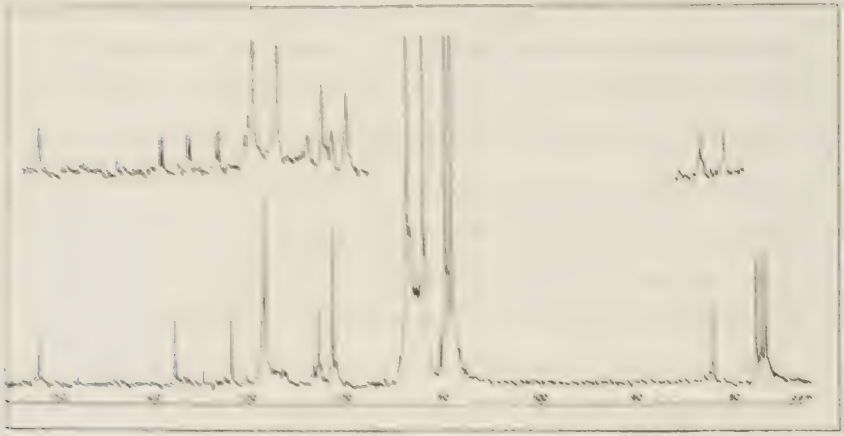
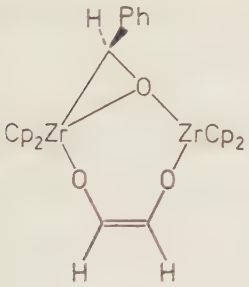


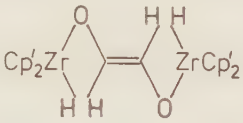
Abbildung 11. ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, rel. TMS) von 9f. Über einigen Signalen ist das entsprechende "gated-decoupled"-Spektrum angedeutet.

Die Lage dieser Signale ist charakteristisch für substituierte Olefin-Kohlenstoffatome [46a]; wir nehmen daher an, daß die beobachtete Dubspaltung dieser Signale durch die C-H- und die C=C-H-Kopplung eines 1,2-disubstituierten Olefins verursacht werden. Die entsprechenden Kopplungskonstanten sind dann $^1J_{CH}$ = 150.5 bzw. 155.8 Hz und $^2J_{CH}$ = 17.5 bzw. 20.3 Hz. Bei hinreichend elektronegativen Substituenten an einem Olefin sind dessen C=C-H-Kopplungskonstanten charakteristisch für die Anordnung dieser Substituenten [46a]. Unter Berücksichtigung der Struktur des Reaktanden 8f schließen wir aus diesen Daten, daß

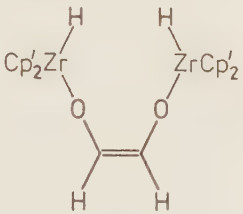
92 einen μ-cis-Ethylendiolato-Liganden besitzt. Ein Vergleich der Werte von 92 mit den von Bercaw gefundenen Daten der Komplexe 88 bestätigen unsere Zuordnung [5b,c].



92



88a



88b

	92	88a	88b
$^1J_{CH}$(Hz)	180.5/185.8	177.0	177.0
$^2J_{CH}$(Hz)	17.5/ 20.3	7.5	20.0

5.2. Die Rolle von μ-η^2-Formaldehydzirconocen-Komplexen bei der Carbonylierung von Zirconocenhydriden.

Durch die Röntgenstrukturanalyse des prinzipiell analog strukturierten Komplexes 53a ist bekannt, daß die beiden Zirconiumatome des μ-Benzaldehyd-μ-hydridozirconocen-Komplexes 53b koordinativ gesättigt sind. Trotzdem verläuft die Carbonylierung von 53b unter relativ milden Bedingungen. Eine Erklärung dieser erstaunlichen Tatsache bietet sich durch die Beobachtung der dyotropen Umlagerung von 53b (siehe Kapitel 3.3. dieser Arbeit). Beim Ablauf dieser Automerisierung muß die μ-Hydridobrücke von 53b geöffnet werden. Der dabei intermediär gebildete, nicht beobachtete Komplex 93 besitzt an einem der Zirco-

niumatome ein zur Aufnahme von CO geeignetes Acceptororbital (Schema 9) [9].

Zur Bildung des isolierten μ-Formaldehydzirconocen-Komplexes 90 aus dem postulierten Carbonylzirconocenhydrid 94 bieten sich zwei prinzipiell unterschiedliche Wege an.

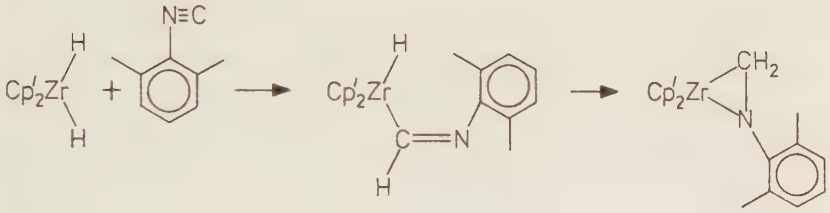
Durch die Wanderung des der CO-Gruppe benachbarten Hydrid-Liganden zum Carbonylkohlenstoff könnte ein η^2-Formaldehydzirconocen-Komplex 95 gebildet werden (Weg A, Schema 9). Die darauf folgende Addition des noch verbliebenen Hydrid-Liganden von 95 an die C=O-Doppelbindung würde dann zum beobachteten μ-Formaldehydzirconocen-Komplex 90 führen (siehe Kapitel 3.1. dieser Arbeit).

Der ebenfalls mögliche Weg B beschreibt die quasi "intermolekulare" Übertragung des Hydrid-Liganden von Zirconiumatom 1 auf den Carbonyl-Liganden von Zirconiumatom 2. Der dabei gebildete hypothetische Zirconoxicarben-Komplex 96 (Schema 9) kann dann in die verbliebene Zr-H-Bindung einschieben und ebenfalls zu 90 abreagieren.

Für beide Wege - A und B - sind mechanistisch ähnliche Beispiele in der Literatur beschrieben. Die Bildung von Zirconoxicarben-Komplexen durch die intermolekulare Addition von Zirconiumhydriden an Carbonyl-Komplexe wurde von Bercaw et al. beobachtet [5c]. Allerdings sind uns für den Einschub solcher "Carbene" in Metall-Wasserstoff-Bindungen keine Beispiele bekannt.

Während Roper den Zerfall eines η^2-Formaldehydosmiumkomplexes über einen Formylosmiumkomplex bis zu einem Carbonylosmiumkom-

plex beschreibt [56c], gelingt Bercaw der Aufbau eines η^2-Iminzirconiumkomplexes aus Permethylzirconocendihydrid und 2,6-Dimethylphenylisocyanid durch eine vergleichbare Reaktionsfolge [5e].



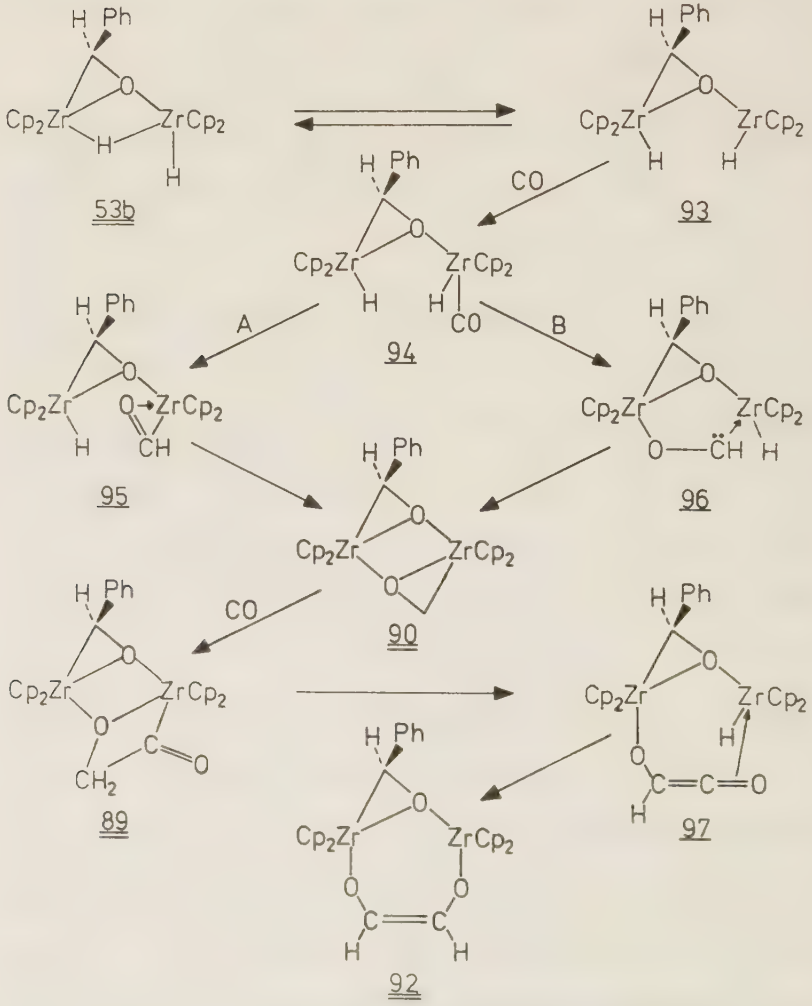
Welcher der vorgeschlagenen Wege bei der Bildung von 90 aus 94 tatsächlich beschritten wird, kann aufgrund unserer Versuchsergebnisse nicht entschieden werden.

Die Röntgenstrukturanalyse des η^2-Acetaldehydzirconocen-Komplexes 53a zeigt, daß die Zr-C-Bindung solcher Zirconaoxirane als σ-Bindung zu beschreiben ist. So kann durch die Insertion von CO in die Zr-C-σ-Bindung [4,6] der μ-Formaldehydbrücke von 90 zwanglos die Bildung des μ-(2-Hydroxylatoacetyl)zirconocen--Komplexes 89 erklärt werden.

Auch die folgenden, zur Bildung des μ-Ethylendiolatozirconocen-Komplexes 92 führenden Reaktionsschritte sind im Prinzip in dieser Arbeit mehrfach diskutiert worden. Durch eine ß-H--Eliminierung kann intermediär der "Keten"zirconocen-Komplex 97 gebildet werden, an dessen C=O-Doppelbindung das zuvor aus der CH_2-Gruppe abstrahierte Hydrid readdiert werden kann.

Auch Bercaw formuliert zur Erklärung des cis-Endiolatozirconium-Komplexes 88b die intermediäre Bildung von Keten-Komple-

Schema 9. Mechanismus der Carbonylierung von μ-Benzaldehyd-μ-hydrido-zirconocen-Komplex 53b. Die doppelt unterstrichenen Komplexe konnten von uns isoliert werden.



xen [5d].

Die von uns bei der Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplex 53b gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die Bildung von CO-Kupplungsprodukten (hier 89 und 92) durch den stufenweisen Einbau von CO in den Komplex zu erklären ist. Als erstes stabiles Produkt wurde der η^2-Formaldehydzirconocen-Komplex 90 isoliert, bei dessen Carbonylierung es zur Verknüpfung von zwei CO-Kohlenstoffatomen kommt. 90 besitzt damit eine Schlüsselposition in der von uns vorgeschlagenen Reaktionsfolge (Schema 9). Die Bildung des zweifach Formaldehyd-überbrückten Zirconocen-Komplexes 91, der quasi den Grundkörper der "dimeren" Zirconaoxirane darstellt, bei der Carbonylierung von Zirconocendihydrid (52), sowie die Bildung von $(Cp_2ZrCl)_2(CH_2O)$ 58a aus Cp_2ZrHCl 54 [34] zeigen, daß die Schlüsselrolle der η^2-Formaldehydzirconocen-Komplexe nicht auf dieses eine, sehr spezielle Beispiel beschränkt ist. Wir meinen daher, daß die Bildung von CO-Kupplungsprodukten bei der Carbonylierung von Zirconiumhydriden generell durch den von uns vorgeschlagenen, stufenweisen Reaktionsverlauf erklärt werden kann.

6. Zusammenfassung

Bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Olefinen werden regioselektiv und stereospezifisch die Zirconaindane 7 gebildet. Die Carbonylierung von Zirconaindan 7a führt zur selektiven Bildung von 1-Zircona-2-tetralon 24a. Der bei der Thermolyse von 24a gebildete "dimere" Komplex 26 reagiert mit weiterem CO, das in die Zr-C-σ-Bindung einschiebt. Die so eingeleitete Reaktionsfolge führt zum Bis(zirconiumenolat)-Komplex 32, in dessen Tetralonenolat-Ligand zwei gekuppelte CO-Kohlenstoffe vorliegen. Eine Schlüsselrolle in diesem Reaktionsverlauf wurde den von uns nicht isolierten η^2-Ketonzirconocen-Komplexen 36 und 39 zugeschrieben, bei deren Bildung es zur C-C-Verknüpfung kommt.

Um die Eigenschaften solcher Spezies untersuchen zu können, wurde eine Reihe isolierbarer η^2-Aldehydzirconocen-Komplexe dargestellt. Durch die Umsetzung der η^2-Acylzirconocen-Komplexe 50 mit Cp_2ZrH_2 52 sind die μ-Aldehyd-μ-hydridozirconocen-Komplexe 53 zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse von 53a sichert die Beschreibung dieser Verbindungen als η^2-Aldehydzirconocen-Komplexe. Die Reaktion der Komplexe 53 mit Chloroform führt zur Bildung der η^2-Aldehydzirconocenchloride 57. Weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse können durch die Umsetzung von $(Cp_2ZrCl)_2(CH_2O)$ 58a mit Aryllithium-Verbindungen erhalten werden. Bis auf zwei Ausnahmen (53d,e) zeigen alle dargestellten μ-Aldehydzirconocen-Komplexe einen dynamischen Prozeß in Lösung, der als dyotrope Umlagerung charakterisiert

wurde.

Um zu untersuchen, ob dyotrope Umlagerungen zweikerniger Zirconocen-Komplexe nicht nur an C-O- sondern auch an C-C-Bindungen als stationärer Gruppierung ablaufen, haben wir versucht, durch die Umsetzung der Vinylzirconocen-Komplexe 65 mit Cp_2ZrHCl 54 geeignet substituierte μ-Olefinzirconocen-Komplexe 66 darzustellen. Die Addition des Hydrids 54 an die C=C-Doppelbindung von 65 fand nur im Falle des unsubstituierten Vinylzirconocenchlorids 65a statt; bei den substituierten Vinyl--Komplexen 65b-d wurde statt dessen der Chlorid- gegen einen Hydrid-Liganden ausgetauscht. Die so eingeleitete komplexe Reaktionsfolge führt ausgehend von ß-Styrylzirconocenchlorid 65d zu einem isolierbaren Komplex 70a, dessen Röntgenstrukturanalyse eine Beschreibung als μ-(ß-η^1: α-ß-η^2-Styryl)-μ-chloro--bis(zirconocen) nahelegt.

Bei der Carbonylierung des μ-Benzaldehydzirconocenhydrid-Komplexes 53b wird zunächst nur ein Äquivalent CO aufgenommen, wobei der μ-Benzaldehyd-μ-formaldehydzirconocen-Komplex 90 gebildet wird. Die Insertion von weiterem CO in die Zr-C-σ-Bindung der μ-Formaldehydbrücke führt zur Bildung des μ-Benzaldehyd-μ-(2-hydroxylatoacetyl)zirconocen-Komplexes 89, wobei zwei CO-Kohlenstoffatome miteinander verknüpft werden. 89 lagert sich durch eine Folge bekannter Reaktionen in den μ-Benzaldehyd-μ--ethylendiolatozirconocen-Komplex 92 um. Wir schreiben η^2-Formaldehydzirconiumkomplexen wie 90 generell eine Schlüsselrolle bei der Carbonylierung von Zirconiumhydriden zu, was durch die Bildung des "Grundkörpers" dieser Komplexe, des zweifach Form-

aldehyd-überbrückten Zirconocen-Komplexes 91 bei der Carbonylierung von Zirconocendihydrid (52) bestätigt wird.

7. Beschreibung der Versuche

Reaktionsführung: Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik).

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden in einer Argonatmosphäre am Rückfluß mit geeigneten Trocknungsmitteln und anschließende Destillation gereinigt und absolutiert. Die sauerstofffreien, trockenen Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert und nur Heraushebern mittels eines Argonüberdrucks entnommen. Geeignete Trocknungsmittel sind : Diphosphorpentoxid (Sicapent, Fa.Merck) für alle Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe und Lithiumaluminiumhydrid für Diethylether und Tetrahydrofuran.

Lithiumorganyle: Der Gehalt an aktivem Metallorganyl der in Lösung hergestellten Organolithiumverbindungen wurde jeweils vor Gebrauch titrimetrisch ermittelt [60].

Hydrolysen: Die zur Charakterisierung von Zirconocenkomplexen durchgeführten Hydrolysen folgen, wenn nicht anders beschrieben, dem nachstehenden Schema. Etwa 0.5 - 1.0 g des Komplexes werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Unter Rühren gibt man ca. 0.5 - 1.0 ml Salzsäure (10% oder konz.) und ca. 1 - 2 g Kieselgel 60 (Fa.Merck) zu. Von der erhaltenen Suspension werden die organischen Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält eine breiige Masse, die mit 50 ml Pentan extrahiert wird. Nach Entfernen des Pentans im Wasserstrahlvakuum erhält man die organischen Hydrolyseprodukte. Der Rückstand der Pentanextraktion wird 2 - 3 mal mit je 25 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Entfernen des Chloroforms im Wasserstrahlvakuum erhält man die gebildeten Zirconocenhalogenide. Ein Teil der Hydrolysen wurde im NMR-Röhrchen durchgeführt. Zu der Lösung des Komplexes im NMR-Röhrchen gibt man ca. 20 - 30 µl $HCl_{konz.}$ und schüttelt gut durch. Ein Teil der gebildeten Zirconhalogenide fällt aus und kann später spektroskopisch identifiziert werden. Die gelösten Zirconocenhalogenide und die organischen Hydrolyseprodukte werden durch Zusatz von authentischem Material NMR-spektroskopisch identifiziert.

^{1}H-NMR-Spektroskopie: Die verwendeten Geräte sind : Varian A-60 D und Varian T-60 (60 MHz), Bruker WP-80 FT (80 MHz), Bruker WH-90 FT (90 MHz), Bruker WP-250 FT (250 MHz). Für die Tief- und Hochtemperaturmessungen wur-

de ein Varian NV 14 (60 MHz) herangezogen. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS (0.00 ppm, δ -Skala, innerer Standard). Zur Beschreibung der Signale werden angegeben: Signalform (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett), Zahl der Protonen, Zuordnung.

^{13}C-NMR-Spektroskopie: Die verwendeten Geräte sind : Bruker WH-90 FT (22.63 MHz) und Bruker WP-250 FT (62.86 MHz). Als innere Standards dienten $CDCl_3$ (77.0 ppm), C_6D_6 (128 ppm) und TMS (0.00 ppm). Die Multiplizitäten (Abkürzungen s.o.) und Kopplungskonstanten ergaben sich aus Spektren, die unter "gated-decoupled"-Bedingungen aufgenommen wurden.

IR-Spektroskopie: Die verwendeten Geräte sind : Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325, Perkin-Elmer Gitterspektrometer 225 und Perkin-Elmer Gitterspektrometer 257. Zur Kompensation von Lösungsmittelabsorptionen wurde eine Referenzzelle mit identischer Schichtdicke oder variabler Schichtdicke (Perkin-Elmer) verwendet. Angegeben sind alle Banden bis 1500 cm^{-1} und die starken und mittelstarken Banden unterhalb 1500 cm^{-1}.

Massenspektroskopie: Verwendetes Gerät : CH5 MAT-Varian. Die Isotopenverteilung von natürlich vorkommendem Zirconium (^{90}Zr : 51.5%, ^{91}Zr : 11.2%, ^{92}Zr : 17.1%, ^{94}Zr : 17.4%, ^{96}Zr : 2.8%) [61] gibt Anlaß zu einem charakteristischen Erscheinungsbild zirconiumhaltiger Fragmente. Die angegebenen m/e-Werte beziehen sich auf die am häufigsten vorkommenden Isotope (^{90}Zr, ^{79}Br, ^{35}Cl, ^{12}C und ^{1}H)

Gaschromatographie: Die verwendeten Geräte sind : Hewlett-Packard 5750 G Research Chromatograph und Perkin-Elmer F 22, beide mit Perkin-Elmer M-2 calculating Integrator (analytisch) und Varian Aerograph 90 P (präparativ). Die Säulen sind im Text angegeben. Als Trägergas diente Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/min. (analytisch) bzw. 100 ml/min. (präparativ).

Säulenchromatographie: Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgelsäulen (Kieselgel 60, 0.063 - 0.2 mm) durchgeführt. Die Trennungen wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60, F 254 Fertigplatten, Fa.Merck) verfolgt.

Schmelzpunkte: Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Für die durchgeführten Messungen danke ich folgenden Herren und ihren Mitarbeitern: Herrn Dr. W.Dietrich (NMR-Spektroskopie), Herrn Dr. D. Müller (Massenspektroskopie) und Herrn Ing.grad. R.Breuckmann (Gaschromatographie).

Auch den anderen Mitarbeitern der Abteilung, die in der einen oder anderen Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Meinen Kollegen von der 3. Etage danke ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen, vor allem aber für den Spaß, den wir während meiner Zeit dort miteinander hatten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G.Erker für sein stets bewiesenes großes Interesse an dieser Arbeit und die Unterstützung bei deren Durchführung.

Thermolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von Olefinen.

Darstellung von Zirconocendichlorid (16).

Zirconocendichlorid (16) wird entsprechend einer Literaturvorschrift dargestellt [62]. Aus 234 g (1 mol) Zirconiumtetrachlorid wurden so 248 g (80%) Zirconocendichlorid (16) erhalten.

Darstellung von Diphenylzirconocen (12).

Diphenylzirconocen 12 wird entsprechend einer Literaturvorschrift dargestellt[12]. Aus 26.2 g (90 mmol) Zirconocendichlorid 16 und zwei Equivalenten Phenyllithium wurden so 29.7 g (88%) Diphenylzirconocen 12 erhalten.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zirconaindan (7a).

Eine Suspension von 11.25 g (30 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml Benzol wird für 72 Stunden im Autoklaven unter Ethylen (30 bar) bei 75 - 80°C gerührt. Eine geringe Menge eines nicht identifizierten Niederschlags wird abfiltriert und von der erhaltenen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält Zirconaindan 7a als orangerotes Öl (9.0 g, 92%).

^{1}H-NMR (C_6D_6) (60 MHz, Abb. 1) δ = 7.20-6.55 (m, 4H, Ph), 5.95 (s, 10H, Cp), 3.25 (t, 2H $PhCH_2$), 1.25 ppm (t, 2H, $ZrCH_2$)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 183.8, 150.2, 136.8, 127.2, 125.6, 124.0 (je 1C, Ph), 112.0 (10C, Cp), 43.0 (1C, t, $^1J_{CH}$=126 Hz, CH_2), 34.4 ppm (1C, t, $^1J_{CH}$= 122 Hz, CH_2)

IR (C_6D_6) (Abb. 1) ν = 3100 (Cp), 3040, 2960, 2905, 2880, 1440 (Cp), 1428, 1017 cm^{-1} (Cp)

Zirconaindan 7a ist in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich, in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur mäßig; in Halogenkohlenwasserstoffen tritt Zersetzung ein. Die Hydrolyse von 7a gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethylbenzol.

Reaktion mit Brom: Eine Lösung von 3.9 g (12 mmol) Zirconaindan 7a in 30 ml Benzol wird tropfenweise mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten ist. Das Benzol wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration erhält man 3.8 g

(83%) weißes, feinkristallines Zirconocendibromid 18.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 6.50 ppm (s, Cp)

MS m/e = 378 (M^+), 313 (M^+-Cp), 299 (M^+-Br), 234 (M^+-Cp,Br)

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum vom klaren, gelben Filtrat erhält man 2.7 g (86%) gelbes 1-Brom-2-(o-bromphenyl)ethan 17, das durch Destillation (64-65°C, 0,001 Torr) gereinigt werden kann und danach als farbloses Öl vorliegt.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.60 - 6.00 (m, 4H, Ph), 3.60 - 2.90 ppm (m, 4H, CH_2)

^{13}C-NMR (CCl_4) δ = 137.9, 132.9, 131.0, 128.6, 127.4, 124.2 (je 1C, Ph) 39.4 (1C, CH_2), 3.80 ppm (1C, CH_2)

IR (CCl_4) ν = 3070, 3020, 2980, 2940, 1600, 1570, 1470, 1440, 1260, 1220, 1030 cm^{-1}

MS m/e = 262 (M^+), 183 (M^+-Br), 169 (M^+-CH_2Br), 104 (M^+-Br_2), 77 (Ph^+)

Darstellung von 1,1 -Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-1-zirconaindan (7b).

Eine Suspension von 30.0 g (80 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml n-Hexan wird für 72 Stunden im Autoklaven unter Propen (11 bar) bei 70°C gerührt. Während dieser Zeit werden 6 g Diphenylzirconocen 12 umgesetzt, 24 g können durch Filtration zurückgewonnen werden. Nachdem vom Filtrat die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen worden sind, erhält man 5.3 g (20%) Zirconaindan 7b als orangerotes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.50 - 6.90 (m, 3H, Ph), 6.45 (m, 1H, C^7H), 5.97 und 5.92 (s, je 5H, Cp), 3.50, 2.16 und 0.26 (XBA-System. je 1H, CHPh und CH_2, J_{AB}= 12.5 Hz, J_{AX}= 5.5 Hz, J_{BX}= 11.0 Hz), 1.43 ppm (d, 3H, Me, J_{MeX}= 6.5 Hz)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 184.6, 156.8, 135.5, 125.7, 124.8, 124.2 (je 1C, Ph) 112.9 und 111.8 (je 5C, Cp), 56.3, 39.6, 25.4 ppm (je 1C, Alkyl)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3050, 3040, 2960, 2920, 2890, 2860, 1590, 1440 (Cp), 1425, 1360, 1280, 1260, 1240, 1135, 1057, 1015 cm^{-1} (Cp)

Zirconaindan 7b ist in allen Kohlenwasserstoffen gut löslich und zersetzt sich in Halogenkohlenwasserstoffen. Die Hydrolyse von 7b gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Isopropylbenzol.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,3-dimethyl-1-zirconaindan(7c).

Eine Suspension von 23.0 g (61 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml Pentan und 80 ml Isobuten wird im Autoklaven für 72 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Filtration von einer kleinen Menge Feststoff wird vom klaren Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 16.0 g (74%) Zirconaindan 7c als orangebraunes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.30 - 6.80 (m, 3H, Ph), 6.25 (m, 1H, C^7H), 5.93 (s, 10H, Cp), 1.50 (s, 6H, Me), 1.30 ppm (s, 2H, CH_2)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 181.6, 159.6, 134.5, 128.0, 125.4, 123.4 (je 1C, Ph), 112.5 (10C, Cp), 55.3 und 44.2 (je 1C, CH_2/CMe_2), 36.6 ppm (2C, Me)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3040, 2960, 2920, 2900, 2880, 1480, 1440 (Cp), 1350, 1260, 1090, 1015 cm^{-1} (Cp)

Zirconaindan 7c ist in allen Kohlenwasserstoffen gut löslich und zersetzt sich in Halogenkohlenwasserstoffen. Die Hydrolyse von 7c gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und tert.-Butylbenzol.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3-n-butyl-1-zirconaindan(7d).

Zu einer Suspension von 18.75 g (50 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 200 ml n-Hexan gibt man 42.5 g (500 mmol) 1-Hexen und erhitzt im geschlossenen Schlenkgefäß für 72 Stunden unter ständigem Rühren auf 70°C. Nach Filtration von einer kleinen Menge Feststoff werden vom klaren Filtrat die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 17.4 g (91%) Zirconaindan 7d als orangerotes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.25 - 6.90 (m, 3H, Ph), 6.50 (m, 1H, C^7H), 6.00 und 5.90 (s, je 5H, Cp), 3.32 (m, 1H, CHPh), 2.00 (4 Linien, 1H, CH_2), 1.70 - 0.75 (breit, 9H, Butyl), 0.28 ppm (4 Linien, 1H, CH_2)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 184.6, 156.1, 135.2, 125.3, 124.2, 123.8 (je 1C, Ph), 112.8 und 111.8 (je 5C, Cp), 52.0, 44.4, 37.9, 29.1, 23.5, 14.6 ppm (je 1C, Hexyl)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3040, 2960, 2920, 2870, 1440 (Cp), 1260, 1015 cm^{-1} (Cp)

Zirconaindan 7d ist in allen Kohlenwasserstoffen gut löslich und zersetzt

sich in Halogenkohlenwasserstoffen. Die Hydrolyse von 7d gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und einem farblosen Öl. Die gaschromatographische Trennung dieses Öls (Silicon SE 30, 20% auf Chromosorb, 3m, 150°C) liefert 1-Phenylhexan (6%, t_{ret}= 16 min.) und 2-Phenylhexan (94%, t_{ret}= 14 min.).

Reaktion mit Brom: Eine Probe von Zirconaindan 7d wird in Benzol gelöst und tropfenweise mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten ist. Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration erhält man feinkristallines Zirconocendibromid 18. Vom klaren Filtrat werden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man erhält noch leicht verunreinigtes 1--Brom-2-(o-bromphenyl)hexan 98.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 8.20 - 6.90 (m, Ph), 3.63 (d, 2H, $BrCH_2$), 3.12 (m, 1H PhCH), 2.25 - 0.60 ppm (breit, Butyl)

IR (CCl_4) ν = 3065, 2960, 2925, 2880, 2860, 1470, 1440, 1380, 1260, 1023 cm^{-1}

Darstellung des Norbornen-Addukts 7e.

Zu einer Suspension von 6.0 g (16.0 mmol) Dipnenylzirconocen 12 in 100 ml n-Hexan gibt man 7.5 g (80 mmol) Norbornen und rührt bei 70°C 72 Stunden lang. Nach Filtration einer kleinen Menge Feststoff wird vom klaren Filtrat das Lösungsmittel und das überschüssige Norbornen im Vakuum abgezogen. Man erhält 6.2 g (98%) Zirconaindan 7e als dunkelrotes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.25 - 6.80 (m, 3H, Ph), 6.50 (m, 1H, C^7H), 6.00 und 5.82 (s, je 5H, Cp), 3.25 (d, 1H, PhCH), 2.75, 2.42, 1.85 - 0.85 ppm (alle sehr breit, 9H)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 181.5, 150.9, 136.3, 126.9, 125.9, 124.1 (je 1C, Ph), 112.9 und 112.3 (je 5C, Cp), 70.2, 54.3, 46.3, 45.6, 36.7, 36.0, 29.4 ppm (je 1C, Norbornan)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3090, 3040, 2945, 2860, 1480, 1440 (Cp), 1420, 1015 cm^{-1} (Cp)

Zirconaindan 7e ist in allen Kohlenwasserstoffen gut löslich und zersetzt sich in Halogenkohlenwasserstoffen. Die Hydrolyse von 7e gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und exo-2-Phenylnorbornan 15e.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.13 (s, 5H, Ph), 2.72 (t, 1H. PhCH), 2.37 (breit, 2H, Brückenkopfprotonen), 1.80 - 1.00 ppm (breit, 8H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 147.7 (1C), 128.3 (2C), 127.1 (2C), 124.4 (1C, Ph), 47.4, 42.9, 39.2, 36.9, 36.1, 30.7, 29.0 (je 1C, Nor.)

IR (CCl_4) ν = 3090, 3065, 3035, 2980, 2880, 1600, 1490, 1480, 1455, 1312, 1300, 1135, 1080, 1030 cm^{-1}

Ms m/e = 172 (M^+), 144, 129, 115, 104, 92, 81

Führt man die Hydrolyse mit D_2O/Kieselgel durch und gibt erst nach 10-minütigem Rühren HCl zu, so ist im ^{1}H-NMR des isolierten Phenylnorbornans anstelle des Tripletts bei δ = 2.72 ppm ein Dublett an gleicher Stelle zu beobachten.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-zirconaindan (7f)

Zu einer Lösung von 1.8 g (4.8 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 20 ml Toluol gibt man 8.6 g (48 mmol) cis-Stilben und rührt im geschlossenen Schlenkgefäß 18 Stunden bei 80°C. Danach wird im Vakuum auf etwa 3 ml eingeengt und mit 20 ml n-Hexan versetzt. Nach 5-minütigem Rühren läßt man den gebildeten Niederschlag absitzen und entfernt die überstehenden Lösungsmittel mit einer Pipette. Man wäscht zweimal mit je 20 ml n-Hexan und trocknet den Rückstand im Vakuum. Nach Umkritallisieren aus Toluol (60°C bis -25°C) erhält man 0.7 g (31%) Zirconaindan 7f in Form orangeroter Kristalle, die sich oberhalb 160°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

$C_{30}H_{26}Zr$ ber.: 75.42% C 5.49% H

gef.: 75,33% C 5.52% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250 MHz) δ = 8.10 - 6.80 (breit, Aromaten), 5.63 und 5.00 (s, je 5H, Cp) 5.72 und 3 30 ppm (AB-System, je 1H, CHPh-CHPh, J_{AB}= 7.1 Hz)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 179.3 (s, 1C), 164.3 (s, 1C), 146.8 (s, 1C) 141.5 (s, 1C), 140.9 (d, 1C), 132.8 (d, 2C), 131.1 (d, 2C), 127.0 (d, 2C), 126.4 (d 1C), 124.7 (d, 1C), 124.0 (d, 1C), 119.2 (d, 1C, Aromaten), 110.9 und 109.7 (d, je 5C, Cp) 70.5 (d, 1C, CHPh, $^1J_{CH}$= 126.9 Hz), 58.8 ppm (d, 1C, CHPh, $^1J_{CH}$= 122.3 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3030, 1590, 1475, 1440 (Cp), 1012 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 476 (M^+), 355, 256, 220 (Cp_2Zr^+), 180, 179, 167 (100%), 165

Zirconaindan 7f ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich, in gesättigten dagegen nur mäßig; in Halogenkohlenwasserstoffen tritt Zersetzung ein. Die Hydrolyse von 7f gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und 1,1,2-Triphenylethan.
Die Darstellung von 7f kann auch in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt werden, wobei aber keine Trennung von überschüssigem cis--Stilben durchgeführt wird.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-zirconaindan (7g).

Zirconaindan 7g kann aus Diphenylzirconocen 12 und trans-Stilben wie zuvor bei dem Isomeren aus cis-Stilben beschrieben dargestellt werden, doch gelang es uns nicht, das überschüssige trans-Stilben abzutrennen. Auf eine Isolierung von 7g wurde deshalb verzichtet.
Zu einer Lösung von Diphenylzirconocen in C_6D_6 gibt man einen etwa fünffachen Überschuß trans-Stilben. Die Lösung wird in ein NMR-Röhrchen gefüllt und dieses zugeschmolzen. Nach 18-stündigem Erhitzen auf 80°C ist kein Diphenylzirconocen mehr zu erkennen. Neben überschüssigem trans-Stilben enthält die tiefrote Lösung Zirconaindan 7g.
^{1}H-NMR (C_6D_6) (250 MHz) δ = 5.83 und 5.10 (s, je 5H, Cp). 5.00 und 3.95 ppm (AB-System, je 1H, CHPh, J_{AB}= 10.5 Hz)
Die Hydrolyse von 7g gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und 1,1,2-Triphenylethan.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-7-methyl-1-zirconaindan (7h).

Zu einer gerührten Suspension von 2.9 g (10 mmol) Zirconocendichlorid 16 in 50 ml Ether tropfen bei -40°C während einer halben Stunde 20 mmol o-Tolyllithium in 10 ml Ether. Man erwärmt auf -20°C und rührt eine weitere Stunde nach. Das Reaktionsgefäß wird kalt in einen Autoklaven gesetzt. Man drückt Ethylen zu (30 bar) und erhitzt unter ständigem Rühren für 16 Stunden auf 60°C. Nach Filtration von einer kleinen Menge Feststoff wird von der klaren Lösung im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 3.2 g (93%) Zirconaindan 7h als orangerotes Öl. Die noch vorhandenen kleinen Mengen an Verunreinigung wurden nicht abgetrennt.
^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.35 - 6.72 (m, Ph), 5.95 (s, 10H, Cp), 3.20 (t, 2H,

$ZrCH_2$), 1.72 (s, 3H, Me), 1.36 ppm (t, 2H, $PhCH_2$)

Die Hydrolyse von Zirconaindan 7h gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und m-Ethyltoluol.

Darstellung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3,7-dimethyl-1-zirconaindan (7i).

Die Darstellung von Zirconaindan 7i wird wie in der vorstehenden Anleitung durchgeführt, doch wird statt Ethylen Propen (5 bar) aufgedrückt. Aus 2.9 g (10 mmol) Zirconocendichlorid (16) erhält man 3.2 g (91%) Zirconaindan 7i als orangerotes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.28 -6.72 (m, Ph), 5.98 und 5.95 (s, je 5H, Cp), 3.25 (m, 1H, PhCH), 2.03 (vier Linien, 1H, CH_2), 1.58 (s, 3H, PhMe), 1.43 (d, 3H, CHMe), 0.41 ppm (vier Linien, 1H, CH_2)

Die Hydrolyse von Zirconaindan 7i gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und m-Isopropyltoluol.

Darstellung von Norbornen-Addukt 7j.

Zu einer Suspension von 2.90 g (10 mmol) Zirconocendichlorid 16 in 50 ml Ether tropft man bei -40°C während einer halben Stunde unter Rühren 20 mmol o-Tolyllithium in 10 ml Ether. Nach Erwärmen auf -20°C wird eine weitere halbe Stunde gerührt, dann gibt man 2.9 g (30 mmol) Norbornen zu und erhitzt für 22 Stunden am Rückfluß zum Sieden. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man praktisch quantitativ Zirconaindan 7j (3.9 g).

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.23 - 6.70 (m, Ph), 6.03 und 5.85 (s, je 5H, Cp), 3.10 (d, 1H, PhCH), 2.8 - 0.8 (breit, Norbornan), 1.65 ppm (s,Me)

Die Hydrolyse von Zirconaindan 7j gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und exo-2-(m-Tolyl)norbornan.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.33 - 6.75 (m, 4H, Tol), 2.65 (t, 1H, TolCH), 2.43 - 0.82 (breit, Norbornan), 2.28 ppm (s, Tol)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)ethoxy(o-styryl)zirconium (44).

Zu einer Suspension von 30 g (80 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml n-

-Hexan gibt man 100 ml Vinylethylether und erhitzt unter Rühren im Autoklaven für 72 Stunden auf 80°C. Der überschüssige Vinylethylether wird im Vakuum abgezogen und die erhaltene Suspension filtriert. Auf der Fritte gewinnt man 19 g Diphenylzirconocen 12 zurück. Vom klaren Filtrat werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 9.3 g (32%) 44 in Form eines feinkristallinen, gelben Pulvers.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.75 - 7.00 (m, 4H, Ph), 5.88 (s, 10H, Cp), 5.80 - 5.00 (m, 2H, $=CH_2$), 3.89 (q, 2H, OCH_2), 1.02 ppm (t, 3H, CH_3)

Die Hydrolyse von 44 gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethanol und Styrol.

Reaktion mit Brom: Zu einer Lösung von 44 in Benzol tropft man unter Rühren solange Brom, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Die Lösungsmittel werden im Waserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus der Pentanphase erhält man nach Trocknen im Vakuum 1,2-Dibrom-1-(o-bromphenyl)ethan.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.70 - 6.90 (m, 4H, Ph), 5.66 (t, 1H, PhCHBr), 3.99 ppm (d, 2H, CH_2Br)

MS m/e = 340 (M^+), 261 (M^+-Br), 182 (M^+-Br_2), 103 (M^+-Br_3)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(o-styryl)zirconiumchlorid (43).

Eine Lösung von 9.6 g (25.6 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml Benzol/Vinylchlorid 1:1 wird im Autoklaven unter Rühren für 72 Stunden auf 80°C erhitzt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 60 ml Pentan gewaschen. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und eine kleine Menge Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 250 ml Pentan aufgeschlämmt. Bei der folgenden Filtration isoliert man auf der Fritte G4 6.3 g (68%) noch leicht verunreinigtes 43, das durch Umkristallisieren aus Toluol (80 bis -25°C) gereinigt werden kann und dann in Form gelber Kristalle vorliegt, die sich oberhalb 185°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 7.67 - 6.95 (m, 4H, Ph), 6.63 - 6.12 (m, 1H, PhCH=), 6.32 (s, 10H, Cp), 5.82 - 5.13 ppm (m, 2H, $=CH_2$)

Die Hydrolyse von 43 gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Styrol.

Versuche zum Olefinaustausch der Zirconaindane.

Bildung von Olefinen bei der Thermolyse von Zirconaindanen ($T \geqslant 110^{o}C$).

1 g Zirconaindan 7a wird in einem Schlenkgefäß bei Raumtemperatur im Vakuum von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit (Lösungsmittelreste). Über eine Brücke wird ein zweites Schlenkgefäß mit dem ersten verbunden. Die gesamte Apparatur wird mit der Ölpumpe evakuiert und dann geschlossen. Das das Zirconaindan enthaltende Schlenkgefäß wird für zwei Stunden auf $110^{o}C$ erhitzt, das andere während dieser Zeit auf $-198^{o}C$ gekühlt. Nach Erkalten des erhitzten Schlenkgefäßes wird der Inhalt der Kühlfalle durch vorsichtiges Erwärmen in eine zuvor evakuierte Gas-IR-Küvette getrieben. Durch Vergleich mit authentischem Material kann der Inhalt der Kühlfalle IR-spektroskopisch als Ethylen identifiziert werden.
Führt man unter den gleichen Bedingungen die Thermolyse von 3-Methylzirconaindan 7b bei $95^{o}C$ durch, so kann man die Bildung von Propen IR-spektroskopisch nachweisen.
In der beschriebenen Apparatur wird auf die gleiche Weise 3-n-Butylzirconaindan 7d thermolysiert, und zwar für sechs Stunden bei $95^{o}C$. Die Kühlfalle wird mit 0.3 ml CCl_4 ausgewaschen und die erhaltene Lösung in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Durch Vergleich mit authentischem Material kann 1-Hexen neben kleinen Mengen Benzol und Toluol NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
Bei allen beschriebenen Thermolysen sind die Ausbeuten an Olefin sehr klein (geschätzt 2 - 5 %).

Thermolyse von Zirconaindan 7a in Norbornen.

Eine Lösung von 0.32 g (1 mmol) Zirconaindan 7a in 10 ml Norbornen wird für 72 Stunden auf $80^{o}C$ erhitzt. Das überschüssige Norbornen wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet ein Gemisch von Zirconaindan 7a (75%) und Norbornen-Addukt 7e (25%).

Kinetik der Thermolyse von 3-n-Butylzirconaindan 7d in n-Oktan/Norbornen.

Apparative Durchführung: Etwa 5 ml der zu thermolysierenden Lösungen werden in Ampullen von 10 ml Volumen gefüllt. Nach Zuschmelzen unter leichtem Vakuum wird die Ampulle im Ölbad thermolysiert. Nach Öffnen der Ampulle mit einem Glasschneider gibt man rasch ca. 0.2 ml konzentrierte Salzsäure und ein 0.5 cm langes Stück Blumendraht in die Lösung. Mittels eines Magnetrührers wird 15 min. kräftig gerührt. Der gebildete Niederschlag wird absitzen lassen und die klare überstehende Lösung gaschromatographisch untersucht.

Gaschromatographie: Geeignete Bedingungen zur quantitativen Analyse von 1-Hexen, Norbornen, 1-Phenylhexan, 2-Phenylhexan und Phenylnorbornan neben n-Oktan als Lösungsmittel sind: 2 m 10% Silicon DC 200 auf Chromosorp P, Temperaturprogramm von 100°C/0min. bis 200°C/10min. kontinuierlich ansteigend mit 10°C/min.. Die Retentionszeiten sind 1-Hexen: 69-71 sec., Norbornen: 126-127 sec., n-Octan: 184-186 sec., 2-Phenylhexan: 520-530 sec., 1-Phenylhexan: 565-575 sec. und 2-Phenylnorbornan: 740-750 sec..

Nebenprodukte: Es trat nur ein Nebenprodukt bei allen durchgeführten Thermolysen auf, das auf eine Reaktion von Norbornen mit $HCl_{konz.}$ bei der Hydrolyse zurückzuführen ist. Das Nebenprodukt wurde nicht analysiert. Seine Retentionszeit von 320-330 sec. stört nicht bei der gaschromatographischen Analyse.

Gehaltsbestimmung einer Lösung von Zirconaindan 7d in n-Octan: Zur Vorbereitung der Thermolyseproben wird eine Lösung des Zirconaindans 7d mit bekanntem Gehalt benötigt. Zu diesem Zweck werden verschiedene Mengen einer genau 5 molaren Lösung von Norbornen in n-Octan zu der Lösung des Zirconaindans gegeben. Nach der Hydrolyse wird gaschromatographisch das Verhältnis von Norbornen zu 2-Phenylhexan bestimmt. Daraus errechnet sich ein Gehalt der Zirconaindanlösung von 0.55 mol/l.

Einfluß des Isomeren: Bei der Darstellung von 3-n-Butylzirconaindan 7d wird auch etwa 6% 2-n-Butylzirconaindan gebildet, wie die Bildung von 1-Phenylhexan bei der Hydrolyse nahelegt (s.S.125). Bei den folgenden Thermolysen zeigt sich, daß der Anteil von 1-Phenylhexan an der Gesamtmenge der Phenylalkane in allen Proben konstant bei 6% bleibt. Das isomere 2-n-Butylzirconaindan reagiert also sehr viel langsamer. Aus diesem Grund wird bei der Versuchsauswertung nur 2-Phenylhexan berücksichtigt.

Ansetzen der zu thermolysierenden Lösungen: Zu je 10 ml der 0.55 m Lösung von Zirconaindan 7d in n-Octan gibt man unterschiedliche Mengen der 5.00 m Lösung von Norbornen in n-Octan. Dann wird mit n-Octan auf 22 ml aufgefüllt. Die angesetzten Lösungen sind 0.17 m an Zirconaindan 7d und enthalten außerdem 1, 5, 10 oder 20 Equivalente Norbornen.

Thermolysetemperatur: Als für die durchzuführenden Untersuchungen gut geeignet erwies sich bei Vorversuchen eine Temperatur von ca. 80°C. Das thermostatisierte Ölbad, in dem die Thermolysen durchgeführt wurden, besaß eine Temperatur von 80.5 ± 0.2°C.

Ergebnisse:

Lösung enthält		1 Equ.Norb.	5 Equ.Norb.	10 Equ.Norb.	20 Equ.Norb.
t: sec.	std.	% 2-Phenylhexan°			
0	0	100.00	100.00	100.00	100.00
900	-	94.70	94.82	94.25	95.24
2100	-	87.57	88.08	88.48	89.49
3600	1	79.27	78.18	79.44	81.22
7200	2	64.19	60.86	65.94	63.97
10800	3	52.97	52.26	49.03	50.06
21600	6	-----	25.86	24.97	26.63
36000	10	19.29	14.36	12.97	14.12
57600	16	8.17	4.13	6.11	7.14
86400	24	----	3.85	4.05	----
115200	32	4.04	3.75	4.43	----

°Berechnet aus $\frac{\text{2-Phenylhexan}}{\text{2-Phenylhexan + 2-Phenylnorbornan}} \times 100$

Die Fehlergrenzen der Messungen werden von uns auf ca. ± 3% geschätzt.

Um genauere Werte über die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Zirconaindanen zu erhalten, wurde Norbornen-Addukt 7e in Gegenwart von 1-Hexen thermolysiert. Zu 5 ml einer 0.13 m Lösung von 7e in n-Octan gibt man 0.4 ml 1-Hexen und 1.6 ml n-Octan (Lös.I) bzw. 2 ml 1-Hexen (Lös.II). Je drei Proben von 2 ml der beiden Lösungen werden wie beschrieben für 27 Stunden thermolysiert und ausgewertet. Man findet:

Lösung:	I			II		
Probe :	1	2	3	1	2	3
X :	1.16	1.07	1.11	1.95	1.94	2.23

$$X = \frac{\text{2-Phenylhexan + 1-Phenylhexan}}{\text{2-Phenylhexan + 1-Phenylhexan + 2-Phenylnorbornan}} \times 100$$

1-Phenylhexan muß hier berücksichtigt werden, da es ein Abbauprodukt eines der Thermolyseprodukte ist.
Aufgrund der erhaltenen Gleichgewichtsdaten schließen wir, daß das Gleichgewicht zwischen beiden Zirconaindanen 7d und 7e bei etwa 98% 7e liegt. Der Einfluß der Konzentration des zugesetzten Olefins ist bei dieser Versuchsreihe nicht zu erkennen, da die Meßwerte innerhalb der geschätzten Fehlergrenzen liegen.

Kinetik der Thermolyse von 3-n-Butylzirconaindan 7d in n-Octan/1-Octen.

Die Versuchsreihe wurde wie die zuvor beschriebene Thermolyse mit zugesetztem Norbornen vorbereitet und durchgeführt. Die Thermolyselösungen waren jetzt 0.5 m an Zirconaindan 7d und enthielten 1 bzw 5 Equivalente 1-Octen. Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen wurde geändert auf 10°C/min. beginnend bei 150°C/0min. steigend bis 200°C/5min.. Die Retentionszeiten sind dabei: 2-Phenylhexan: 190 - 200 sec., 1-Phenylhexan 230-240 sec., 2-Phenyloctan: 325 - 335 sec. und 1-Phenyloctan: 380 - 385 sec..
Ergebnis:

Lösung enthält		1 Equivalent 1-Octen	5 Equivalente 1-Octen
t: sec.	std.	% 2-Phenylhexan°	
0	0	100.0	100.0
900	-	93.6	93.8
1800	-	87.8	88.4
3600	1	77.9	76.4
7200	2	62.6	60.2
10800	3	53 1	46.5
18000	5	43.8	31.8
28800	8	35.0	17.7
86400	24	31.5	9.6

°Berechnet aus $\frac{\text{2-Phenylhexan}}{\text{2-Phenylhexan + 2-Phenyloctan + 1-Phenyloctan}} \times 100$

Da der Anteil von 1-Phenylhexan während der Reaktion wieder konstant bleibt, wird er bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Thermolysen von Zirconaindanen in 1-Octen .

Proben von je 2 ml der Lösungen (0.1 m) der in der Tabelle bezeichneten Zirconaindane in 1-Octen werden wie zuvor beschrieben thermolysiert und ausgewertet. Ergebnis:

Komplex Nr.		7a	7b	7c	7e
Olefinteil		Ethen	Propen	Isobuten	Norbornen
t: sec.	std.	% Phenylalkan[o]			
0	0	100.0	100.0	100.0	100.0
1200	-	99.7	93.0	96.8	99.6
2400	-	99.5	87.7	92.6	99.0
3600	1	99.3	83.5	----	98.7
9000	2.5	97.6	73.0	89.5	97.5
18000	5	95.5	51.0	82.6	94.3
86400	24	82.2	25.3	64.3	90.8

[o]Berechnet aus $\frac{\text{Phenylalkan}}{\text{Phenylalkan + 1-Phenyloctan + 2-Phenyloctan}} \times 100$

Die gaschromatographische Analyse erfolgte wie beschrieben mit variierendem Temperaturprogramm.

Thermolysen von Zirconaindanen in Norbornen .

Proben von je 2 ml der Lösungen (0.1 m) der in der Tabelle bezeichneten Zirconaindane in Norbornen bzw. Isooctan/5,5-Dimethylnorbornen werden wie zuvor beschrieben thermolysiert und ausgewertet.
Ergebnis:

Komplex Nr.		7a	7c	7e
Olefinteil		Ethen	Isobuten	Norbornen
Lösungsmittel		Norbornen	Norbornen	Isooctan/5,5-Dimethylnorbornen
t: sec.	std.	% Phenylalkan[o]		% Phenylnorbornan[oo]
0	0	100.0	100.0	100.0
5400	1.5	99.5	96.7	99.7
10800	3	98.6	93.5	99.2
28800	8	----	85.6	98.9
54000	15	92.5	78.8	----
151200	42	81.3	58.0	96.4
261000	72.5	72.7	53.0	93.3

^{o}Berechnet aus $\frac{\text{Phenylalkan}}{\text{Phenylalkan + Phenylnorbornan}} \times 100$

^{oo}Berechnet aus $\frac{\text{Phenylnorbornan}}{\text{Phenylnorbornan + Dimethylphenylnorbornan}} \times 100$

Berechnung der $\Delta G^{\neq}$-Werte

Für $t \longrightarrow 0$ kann die Olefinaustauschreaktion als Reaktion 1. Ordnung betrachtet werden. Es gilt dann:

$-\frac{d\,(\text{Zirconaindan})}{dt} = k \cdot (\text{Zirconaindan})$ daraus folgt: $\ln \frac{(\text{Zirconaindan})_o}{(\text{Zirconaindan})} = k \cdot t$

Aus einer Auftragung von $\ln \frac{(\text{Zirconaindan})_o}{(\text{Zirconaindan})}$ gegen t kann k ermittelt werden. Daraus läßt sich nach der Gleichung von Eyring $\Delta G^{\neq}$ berechnen:

$\Delta G^{\neq} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{h \cdot k}{k' \cdot T}$ Es bedeuten dabei:

(Zirconaindan) : Konzentration des eingesetzten Komplexes zum Zeitpunkt t

$(\text{Zirconaindan})_o$: Konzentration des eingesetzten Komplexes zum Zeitpunkt 0

k : Geschwindigkeitskonstante

$\Delta G^{\neq}$: freie Gibbs-Aktivierungsenergie

R : allgemeine Gaskonstante = 8.3143 J/mol· K

T : Temperatur, bei allen durchgeführten Thermolysen 353.65 K

h : Planckscher Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·sec.

k' : Boltzmannkonstante = $1.381 \cdot 10^{-23}$ J/ K

Die berechneten $\Delta G^{\neq}$-Werte sind in Tabelle 3 auf Seite 14 zusammengestellt.

Zersetzende Thermolysen von Zirconaindanen.

Thermolyse lösungsmittelfreier Zirconaindane.

1 g (3 mmol) Zirconaindan 7a wird bei Raumtemperatur für 2 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Über eine Brücke wird ein zweites Schlenkgefäß mit dem ersten verbunden. Die gesamte Apparatur wird evakuiert und geschlossen. Das mit dem Zirconaindan gefüllte Schlenkgefäß wird auf 130^{o}C erhitzt, das andere auf -198^{o}C abgekühlt. Nach 2 Stunden wird das Kondensat mit ca.

300 ml CCl_4 aus der Kühlfalle gewaschen und NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit authentischem Material findet man neben Spuren von Ethylen ca. 150 mg Ethylbenzol.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen erhält man aus 3-n-Butylzirconaindan 7d 2-Phenylhexan und aus Norbornen-Addukt 7e 2-Phenylnorbornan, die durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden. Thermolysetemperaturen: 150°C bei 7d und 220°C bei 7e.

Aus Brombenzol-d_5 kann über Diphenylzirconocen-d_{10} das im Benzolring tetradeuterierte 3-n-Butylzirconaindan 7d-d_4 dargestellt werden. Die Hydrolyse von 7d-d_4 gibt Anlaß zur Bildung von Tetradeuterophenylhexan, das gaschromatographisch gereinigt wird (2m 10% Silicon DC 200 auf Chromosorp P, 200 °C, $t_{ret.}$ = 3.8 min.). Das ^{1}H-NMR von 2-Tetradeuterophenylhexan ist identisch mit dem von undeuteriertem Material, bis auf das Multiplett der Phenylprotonen, dem nach dem Integral nur ein Proton entspricht. Das MS (14 eV) zeigt zwei Signale: m/e = 166 (M^+, 100%) und 167 (14.8%). Thermolysiert man 7d-d_4 wie zuvor sein undeuteriertes Pendant, so erhält man 2-Phenylhexan, das nur drei Deuteriumatome besitzt, die statistisch über die Positionen des Phenylrings verteilt sind. Das Verhältnis der aromatischen Protonen im ^{1}H-NMR zum benzylischen Proton ist 2:1. Das MS zeigt folgende Peaks(14eV): m/e = 164 (d_2, 8.7%), 165 (d_3, 100%), 166 (d_4, 92.3%), 167 (d_5, 29.2%). Aus dieser Verteilung ergibt sich, nach Korrektur 2-Phenylhexan-d_4, ein Gehalt von durchschnittlich 3.5 Deuteriumatomen pro Phenylhexanmolekül.

Aus Brombenzol-d_5 kann über Diphenylzirconocen-d_{10} das im Benzolring tetradeuterierte Norbornen-Addukt 7e-d_4 dargestellt werden. Die Hydrolyse von 7e-d_4 gibt Anlaß zur Bildung von 2-Tetradeuterophenylnorbornan. Das ^{1}H-NMR ist bis auf das Signal der Phenylgruppe identisch mit dem von undeuteriertem Material. Das Integral zeigt ein Verhältnis von Phenyl- zu Benzyl- zu Brückenkopfprotonen wie 1:1:2. Im Massenspektrum (14 eV) findet man Signale bei m/e = 176 (M^+, 100%) und 177 (12.2%). Thermolysiert man 7e-d_4 wie zuvor sein undeuteriertes Pendant, so erhält man 2-Phenylnorbornan, das im statistischen Mittel drei Deuteriumatome pro Molekül besitzt, die nur am Phenylring lokalisiert sind (^{1}H-NMR). Das Verhältnis von Phenyl- zu Benzyl- zu Brückenkopfprotonen im Integral des ^{1}H-NMR beträgt jetzt 2:1:2. Das Massenspektrum (14 eV) zeigt folgende Peaks: m/e = 173 (d_1, 22.3 %), 174 (d_2, 59.2%), 175 (d_3, 100%), 176 (d_4, 89.8%), 177 (d_5, 22.3%).

Thermolyse von Zirconaindanen in Deuterobenzol.

Thermolysiert man Lösungen von 3-n-Butylzirconaindan in Deuterobenzol (ca. 1 molar) in abgeschmolzenen Ampullen für jeweils 90 min., so beobachtet man bei 110°C und 150°C nach der Hydrolyse keinen Einbau von Deuterium in das gebildete 2-Phenylhexan. Führt man die Thermolyse dagegen bei 175°C durch, so findet man nach der Hydrolyse 2-Phenylhexan, das gaschromatographisch gereinigt wird (2m 20% Silicon DC 710 auf Chromosorp P, 210°C, t_{ret} = 6 min.). Das Integral des ^{1}H-NMR zeigt ein Verhältnis von Phenyl- zu Benzylprotonen von 3.3 : 1. Ein Einbau von Deuterium in den Alkylteil ist nicht zu erkennen (Vergleich mit dem ^{1}H-NMR von undeuteriertem Material). Das MS zeigt folgende Peaks (14 eV): m/e = 162 (d_0, 100%), 163 (d_1, 72.8%), 164 (d_2, 25.3%), 165 (d_4, 4.3%). Dies entspricht nach Korrektur gemäß dem MS von undeuteriertem 2-Phenylhexan (14 eV, m/e = 162, M^+, 100%, 163, 12%) einem Einbau von durchschnittlich 0.6 Deuteriumatomen pro Molekül.
Thermolysiert man Lösungen von Norbornen-Addukt 7e in Deuterobenzol (ca. 1 molar) in abgeschmolzenen Ampullen für jeweils 2 Stunden, so findet man nach der Hydrolyse 2-Phenylnorbornan. Bei 110°C und 150°C ist kein Einbau von Deuterium zu beobachten. Das 2-Phenylnorbornan aus der Thermolyse bei 175°C wird gaschromatographisch gereinigt (2m 20% Silicon DC 710 auf Chromosorp P, 230°C, $t_{ret.}$ = 9-14 min., Spitze bei 14 min.).Im ^{1}H-NMR ist kein Einbau von Deuterium in den Alkylteil zu beobachten (Vergleich mit dem ^{1}H-NMR von undeuteriertem Material). Das Integral zeigt ein Verhältnis der Phenyl- zu Benzyl- zu Brückenkopfprotonen von 3.55 : 1 : 2, was einem Einbau von 1.45 Deuteriumatomen pro Molekül entspricht. Das MS (14 eV) zeigt folgende Peaks: m/e = 172 (d_0, 62.2%), 173 (d_1, 100%), 174 (d_2, 89.2%), 175 (d_3, 54.1%), 176 (d_4, 21.6%), 177 (d_5, 4.9%). dies entspricht nach Korrektur gemäß dem MS von undeuteriertem 2-Phenylnorbornan (14 eV, m/e = 172, M^+, 100%, 173, 13.1%) einem Einbau von durchschnittlich 1.52 Deuteriumatomen pro Molekül.

Thermolyse von Zirconaindanen in Gegenwart großer Olefinüberschüsse.

Eine Lösung von 10 g (30 mmol) Zirconaindan 7a® wird bei 120°C für fünf Tage unter einem Druck von 80 bar Ethylen im Autoklaven gerührt. Man erhält ein Gemisch metallorganischer Verbindungen, das im ^{1}H-NMR drei Sin-

guletts bei ca.δ =6.0 ppm zeigt, die Cp-Gruppen zugeordnet werden können. Die Hydrolyse gibt Anlaß zur Bildung eines Gemischs aus drei verschiedenen Ethylbenzolen (3.1 g, ca. 90%), die gaschromatographisch getrennt werden (2m 20% Carbowax auf Chromosorp P, 120°C). Komponente 1: Ethylbenzol ($t_{ret.}$ = 4.75 min., 32.5%), Komponente 2: m-Diethylbenzol ($t_{ret.}$ = 11.0 min., 40.2%), Komponente 3: o-Diethylbenzol ($t_{ret.}$ = 12.6 min., 27.3%). Die Identifizierung der Substanzen erfolgt durch Vergleich der ^{1}H-NMR, IR und MS mit denen von authentischem Material.

•in 50 ml Benzol

Eine Lösung von 5 g (14.7 mmol) 3-Methylzirconaindan in 30 ml Benzol wird für fünf Tage unter einem Druck von 6 bar Propen im Autoklaven gerührt. Wänrend dieser Zeit sinkt der Druck zweimal unter ein bar, weshalb Propen nacngedrückt wird. Von der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in n-Hexan aufgeschlämmt. Nach Filtration von einer kleinen Menge Feststoff wird hydrolysiert. Man erhält ein Gemisch aus drei verschiedenen Propylbenzolen (2.1 g, ca. 90%), die gaschromatographisch getrennt werden (2m 20% Apiezon L auf Chromosorp P, 120°C). Komponente 1: Isopropylbenzol ($t_{ret.}$ = 3.4 min., 44.8%, identifiziert durch Vergleich des ^{1}H-NMR mit dem von authentischem Material), Komponente 2: m-Diisopropylbenzol ($t_{ret.}$ = 12.0 min., 47.1%, identifiziert durch Vergleich des ^{1}H-NMR, IR und MS mit denen von authentischem Material), Komponente 3: m-Isopropyl-n-propylbenzol ($t_{ret.}$ = 15.6 min., 8.1%)

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.25 - 6.80 (m, 4H, Ph), 2.7 (m, 3H, Benzyl), 1.65 (m, 2H, CH_2), 1.25 (d, 6H, Me), 0.95 ppm (t, 3H, Me)

IR (neat) ν = 3060, 3020, 2960, 2930, 2870, 1605, 1485, 1460, 1382, 1360, 1260,1100, 750-800, 705 cm^{-1}. Bereich der Aromatenoberschwingung gespreizt: 1932, 1865, 1797, 1775, 1720 und 1695 cm^{-1}

MS m/e = 162 (M^+,36%), 147 (M^+-Me, 100%), 133 (M^+-Et, 36%), 119 (38%), 105 (21%), 91 (37%)

Eine Lösung von 1 g (2.6 mmol) 3-n-Butylzirconaindan 7d in 5 ml 1-Hexen wird für 90 min. auf 150°C erhitzt. Nach der Hydrolyse erhält man ein Gemisch, das gaschromatographisch getrennt wird (2m 10% Silicon DC 200 auf Chromosorp P, 200°C). 2-Phenylhexan ($t_{ret.}$ = 3.8 min., 52%) und 1-Phenylhexan ($t_{ret.}$ = 4.8 min., 3%) werden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen von authentischem Material identifiziert. Außerdem erkennt man

zwei weitere Produkte, die isoliert werden. Komponente 1: m-Di-(2-Hexyl)-benzol ($t_{ret.}$ = 21 min., 34%).

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.20 - 6.80 (m, 4H, Ph), 2.65 (m, 2H,PhCH), 1.70 - 0.60 ppm (breit, 26H)

IR (neat) ν = 3020, 2955, 2020, 2870, 2850, 1600, 1450, 1370, 790, 755, 710 cm^{-1}

MS m/e = 246 (M^+), 189 ($M^+-C_4H_9$, 100%), 133, 119, 105, 91

Komponente 2: m-(2-Hexyl)(1-hexyl)benzol (t_{ret}: 29 min., 11%)

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.25 - 6.60 (m, 4H, Ph), 2.50 (m, 3H, benzyl), 1.80 -0.60 ppm (breit, 25H)

IR (neat) ν = 3020, 2960, 2925, 2850, 1603, 1455, 1465, 1375, 788, 705 cm^{-1}

MS m/e = 146 (M^+), 189 ($M^+-C_4H_9$, 91%), 119, 105 (100%), 91

Eine Lösung von 1 g Norbornen-Addukt 7e (2.5 mmol) in 5 ml Norbornen wird für 90 min. in einer abgeschmolzenen Ampulle auf 190°C erhitzt. Nach der Hydrolyse wird das organische Produkt gaschromatographisch untersucht (2m 20% Apiezon L auf Chromosorp P, 290°C). 2-Phenylnorbornan ($t_{ret.}$ = 1.6 min., 60%) kann durch Vergleich der Retentionszeit mit der von authentischem Material nachgewiesen werden. Zwei kleinere Fraktionen (9.2 und 13 min. zusammen 5%) werden nicht identifiziert. Ein weiteres Produkt, m-Di-(2-norbornyl)benzol ($t_{ret.}$ = 10.4 min., 35%) wird isoliert.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.20 - 6.70 (m, 4H, Ph), 2.68 (t, 2H, PhCH), 2.33 (breit, 4H, Brückenkopfprotonen), 1.95 - 0.75 ppm (breit, ca. 20H)

^{13}C-NMR (CCl_4) δ = sechs Signale für aromatische und sieben Signale für je zwei aliphatische Kohlenstoffe

IR (CCl_4) ν = 3020, 2955, 2870, 1600, 1470, 1450, 1260, 737 cm^{-1}

MS m/e = 266 (M^+), 251 (M^+-ME), 171 (M^+-Norbornyl), 118 (100%), 116

Carbonylierung von Zirconaindan 7a .

Reaktion von Zirconaindan 7a mit CO .

a) Bei 25°C: Eine Lösung von 3.5 g (10.3 mmol) Zirconaindan 7a in 60 ml Benzol wird für 30 min. bei 25°C in einer CO-Atmosphäre gerührt. Während dieser Zeit werden 280 ml (12.5 mmol, 1.16 Equ.) CO aufgenommen. Die Lösung wird im Vakuum auf 25 ml eingeengt und mit 25 ml 10%iger, wässriger HCl unter Zusatz von ca. 1 g Kieselgel 60 (Merck) hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab, wäscht die wässrige Phase mehrmals mit Benzol und trocknet über $MgSO_4$. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum werden die organischen Produkte durch Filtration über Kieselgel (Pentan /Ether 10%) gereinigt. Die Trennung der erhaltenen Substanzen erfolgt gaschromatographisch (2m 20% Silicon DC 200 auf Chromosorp P, 200°C). Man findet: 3-Phenylpropanol ($t_{ret.}$ = 5.5 min., 0.41 g, 28%), 1-Indanon ($t_{ret.}$ = 8.5 min., 0.57 g, 40%) 1-Tetralon ($t_{ret.}$ = 12 min., 0.17 g, 11%). Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material.

b) Bei 70°C: Führt man die Carbonylierung einer Lösung von 3.35 g (10.3 mmol) Zirconaindan 7a in 60 ml Benzol bei 70°C durch, so werden 270 ml (12.05 mmol, 1.17 Equ.) CO aufgenommen. Bei sonst gleicher Reaktionsführung und Aufarbeitung erhält man: Indan ($t_{ret.}$ = 2.5 min., 0.26 g, 21%), 1-Indanon (0.57 g 42%), 1-Tetralon (0.29 g, 19%). Auch hier erfolgt die Identifizierung durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material.

c) Bei -78°C: In einem NMR-Röhrchen werden durch eine Lösung von 0.35 g (1.1 mmol) Zirconaindan 7a in 0.5 ml Toluol-d_8 bei -78°C im Laufe von 30 min. 50 ml gekühltes (-78°C) CO geleitet. Man erhält eine Lösung von 1,1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zircona-2-tetralon 24, das sich bei Temperaturen oberhalb -30°C zu neuen Produkten umlagert, weshalb auf eine Isolierung verzichtet wurde.

^{1}H-NMR (C_7D_8, -70°C) δ =7.40 - 6.70 (m, 4H, Ph), 5.27 (s, 10H, Cp), 2.65 ppm (breit, 4H, CH_2CH_2)

Durch eine bei -78°C gerührte Lösung von 0.48 g (1.5 mmol) Zirconaindan 7a in 25 ml Toluol wird für drei Stunden gekühltes (-78°C) CO geleitet. Danach wird überschüssiges CO durch Einleiten von Argon verdrängt und für

einige Minuten langsam Chlor eingeleitet. Überschüssiges Chlor wird durch einen Argonstrom abgeblasen und die Kühlung entfernt. Man gibt 10 ml 40%-ige Natronlauge zu und füllt die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird kräftig geschüttelt und die wässrige Phase isoliert und filtriert. Unter Rühren säuert man mit halbkonzentrierter H_2SO_4 an und extrahiert die ausflockende Säure mit 100 ml Ether. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum erhält man 0.16 g (58.8%) o-Chlordihydrozimtsäure 25, die aus n-Octan/Benzol 3% in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 96-97°C kristallisiert. Das ^{1}H-NMR von 25 stimmt mit dem von authentischem Material überein.

IR (KBr) ν = 3300 - 3200 ("Säuresack"), 1700 (C=O), 1442, 1440, 1406, 1366, 1320, 1270, 1218, 1059, 1032, 940, 928, 782, 748, 708, 661, 579, 431, 420 cm^{-1}

MS m/e = 186 (M^+, 8%), 184, 149 (M^+-Cl, 100%), 125, 107

Thermolyse von Zirconatetralon 24 in Gegenwart von Acetophenon.

Zu einer frisch dargestellten Lösung von 1.6 g (4.5 mmol) Zirconatetralon 24 in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C 100 ml Acetophenon. Die erhaltene feste Masse wird solange mit Pentan verdünnt, bis eine gut rührbare Suspension entsteht. Während einer Stunde wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel und der größte Teil des überschüssigen Acetophenons werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgeschlämmt. Man gibt ca. 2 g Kieselgel und 10 ml 40%ige Natronlauge zu und rührt 14 Stunden gut durch. Das Gemisch wird auf eine 40 cm lange, mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllte Chromatographiersäule aufgetragen. Nach Spülen mit ca. 1l Pentan wird mit Hexan/Ether 10% eluiert. Als erste Fraktion erhält man 0.1 g (16.8%) 1-Indanon, das durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert wird. Die zweite Fraktion besteht aus 1-Phenyl-1-(2-cyclopentadienyl)ethanol (0.36 g, 43%).

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.40 - 7.00 (m, 5H, Ph), 6.33 (m, 2H, CH=CH), 6.17 (m, 1H, CR=CH), 2.97 und 2.83 (m, je 1H, CH_2), 2.20 (s, breit, 1H, OH), 1.70 ppm (s, 3H, Me)

IR (CCl_4) ν = 3640 - 3200, darin eine Spitze bei 3600 (OH), 3070, 3035, 2970, 2940, 1605, 1500, 1450, 1377, 1360, 1257,

1202, 1170, 1100, 1070, 1032, 908 cm^{-1}

MS m/e = 186 (M^+, 31%), 171 (M^+-Me, 25%), 173, 105 (100%)

Weiteres Eluieren mit reinem Ether gibt als dritte Fraktion 1-Phenylethanol (0.4 g, 73%), dessen spektroskopische Daten identisch mit denen von authentischem Material sind.

Thermolyse von Zirconatetralon 24, Darstellung des "Dimeren" 26 .

Eine frisch dargestellte Lösung von 1.4 g (4 mmol) Zirconatetralon 24 in 30 ml Toluol wird von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei ist darauf zu achten, daß kein CO mehr in der Lösung ist. Man gibt 100 ml Pentan unter Rühren zu und isoliert den gelben Niederschlag auf einer Fritte G4. Man erhält 1.2 g (85%) des "Dimeren" 26, dessen ^{1}H-NMR auf Seite 26(Abb.2) und dessen ^{13}C-NMR auf Seite 27(Abb.3) abgebildet sind. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 4auf Seite 25gegeben.

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3040, 2965, 2905, 1600, 1570 (Enolat), 1445 (Cp), 1350, 1310, 1290, 1245, 1185, 1125, 1080, 1020 cm^{-1} (Cp)

Die Hydrolyse von 26 gibt Anlaß zur Bildung von 0.5 g (ca.95%) eines Gemischs aus 1-Indanon und 3-Phenylpropanol im Verhältnis 1:0.93, das unter den beschriebenen Bedingungen (S.140) gaschromatographisch getrennt und anhand der Spektren identifiziert wird.

Thermolyse von 26, Darstellung des "Dimeren" 28 .

Eine Lösung von 5.0 g (7.1 mmol) des "Dimeren" 26 in 50 ml Benzol wird für zwei Stunden auf 70°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das "Dimere" 28 in Form eines hellgelben Pulvers. Das ^{1}H- und das ^{13}C-NMR sind in Abb.2/Seite 26 bzw. Abb.3/Seite 27abgebildet. Die Zuordnung der Signale kann Tabelle4/Seite25 entnommen werden.

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3060, 2990 - 2800, 1595, 1568 (Enolat), 1469, 1445 (Cp), 1350, 1308, 1246, 1180, 1125, 1080, 1015 cm^{-1}

Die Hydrolyse von 1 g (1.4 mmol) 28 gibt Anlaß zur Bildung eines Gemischs (0.38 g, ca. 95%) aus 1-Indanon und Indan im Verhältnis von 1:0.89, das unter den beschriebenen Bedingungen (S.140) gaschromatographisch getrennt und anhand der Spektren identifiziert wird.

Carbonylierung des "Dimeren" 28.

Eine Lösung von 0.7 g (1 mmol) des "Dimeren" 28 in C_6D_6 wird im Autoklaven für 16 Stunden unter 130 bar CO im NMR-Röhrchen gelagert. In den sofort danach aufgenommenen NMR Spektren ist anhand der Cp-Signale die Bildung des Acyl-Komplexes 29 zu beobachten.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 6.33 (s, breit, 10H, Cp), 5.52 ppm (s, breit, 10H, Cp)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 112.2 (10C, Cp), 109.5 und 109.4 ppm (je 5C, Cp)

Eine Lösung von 2.7 g (3.8 mmol) des "Dimeren" 28 in 50 ml Benzol wird für 16 Stunden im Autoklaven unter 130 bar CO bei Raumtemperatur gerührt. Man leitet für etwa zwei min. langsam Chlor durch die erhaltene Lösung und rührt 10 min. nach. Überschüssiges Chlor wird durch einen kräftigen Argonstrom abgeblasen und das Reaktiosgemisch mit 50 ml 20%iger Natronlauge hydrolysiert. Aus der wässrigen Phase erhält man nach der auf Seite 141 beschriebenen Aufarbeitung 0.29 g (48%) 1-Indancarbonsäure 30, deren ^{1}H-NMR mit dem von authentischem Material übereinstimmt.

IR (CCl_4) ν = 3300 - 2400 ("Säuresack"), 1706 (C=O), 1605, 1480, 1460, 1418, 1287 1263, 1232, 1094, 1015 cm^{-1}

MS m/e = 162 (M^+, 24%), 117 (M^+-COOH, 100%)

Die organische Phase wird filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum erhält man 0.47 g (75%) 2-Chlor-1-indanon 31.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 8.00 - 7.00 (m, 4H, Ph), 4.47, 3.80 und 3.20 ppm (AMX-System, je 1H, J_{AM}=7.5 Hz, J_{AX}= 4.0 Hz, J_{MX}= 17.5 Hz)

IR (CCl_4) ν = 3080, 3040, 2955, 2930, 1738 (C=O), 1610, 1590, 1475, 1465, 1435, 1325, 1300, 1277, 1250, 1210, 1153, 988 cm^{-1}

Carbonylierung des "Dimeren" 26, Darstellung des "Dimeren" 32.

Eine Lösung von 4.5 g (6.4 mmol) des "Dimeren" 26 in 50 ml Benzol wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Dabei werden 130 ml (5.8 mmol) CO aufgenommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das "Dimere" 32 in Form eines orangeroten, glasartigen Festkörpers. Das ^{1}H-NMR ist auf Seite 26 abgebildet, das ^{13}C-NMR auf Seite 27 und das IR auf Seite 27. Die Zuordnung der Signale kann der Tabelle auf Seite25 entnommen werden. Die Hydrolyse von 1g (1.4 mmol) 32 gibt

Anlaß zur Bildung eines Gemischs (0.37 g, ca. 94%) aus 1-Indanon und 1-Tetralon im Verhältnis von 1:0.93, das unter den beschriebenen Bedingungen (S. 140) gaschromatographisch getrennt und anhand der Spektren identifiziert wird.

Durch Lösungen von 26 in Toluol-d_8 im NMR-Röhrchen wird bei -78°C, -32°C, 0°C und 25°C für 90 min. ein CO-Strom geleitet. Nur bei 25°C kann die Bildung von 32 beobachtet werden, bei den anderen Temperaturen findet keine Reaktion statt.

Das "Dimere" 32 wird auch erhalten, wenn eine Lösung von Zirconaindan 7a (2.9 g, 8.9 mmol in 50 ml Toluol) für 25 Stunden bei Raumtemperatur unter einer CO-Atmosphäre gerührt wird. Es werden 290 ml (13 mmol, 1.46 Equ.) CO aufgenommen. Man erhält nach Ausfällen mit 150 ml Pentan und Isolieren des Niederschlags auf einer Fritte G4 2.6 g (83%) des "Dimeren" 32, das anhand seiner Spektren identifiziert wird.

Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Hydride

Darstellung von Zirconocenhydridchlorid (54).

Zirconocenhydridchlorid wird entsprechend einer Literaturvorschrift dargestellt [63]. Aus 100 g (344 mmol) Zirconocendichlorid erhält man 56 g (63%) Zirconocenhydridchlorid (54).

Reaktion mit Acetophenon: In ein NMR-Röhrchen füllt man ca. 5 mm hoch festes Zirconocenhydrichlorid 54. Man gibt 0.5 ml C_6D_6 und 0.1 ml Acetophenon zu und schüttelt kräftig um. In einem Wasserbad von 70-80°C wird unter weiterem Schütteln solange erwärmt, bis eine klare, blassgelbe Lösung vorliegt. Das ^{1}H-NMR zeigt neben kleinen Mengen überschüssigen Acetophenons die Signale des gebildeten 1-Phenylethoxyzirconocenchlorids (55a).

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.50 - 7.00 (m, 5H, Ph), 6.03 und 6.00 (s, je 5H, Cp), 5.03 (q, 1H, J_{HH}= 6.5 Hz, CHPh), 1.35 ppm (d, 3H, Me)

Die Hydrolyse von 55 gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und 1-Phenylethanol 99, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert werden. Das beschriebene Verfahren stellt einen schnellen und zuverlässigen Test zur Identifizierung von Zirconocenhydridchlorid 54 dar.

Darstellung von Zirconocendihydrid (52)

Zirconocendihydrid 52 wird entsprechend einer Literaturvorschrift dargestellt [63]. Aus 100 g (344 mmol) Zirconocendichlorid 16 erhält man 57.5 g (75%) Zirconocendihydrid 52.

Reaktion mit Acetophenon: Wie zuvor beschrieben wird Zirconocendihydrid 52 mit mit Acetophenon umgesetzt. Man erhält Bis(1-phenyletnoxy)zirconocen 55b.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.60 - 7.10 (m, 10H, Ph), 6.05, 6.00 und 5.95 (s, zusammen 10H, 1:2:1, Cp), 5.07 (q, 2H, J_{HH}= 6.5 Hz, PhCH), 1.37 ppm (d, 6H, Me)

Die Hydrolyse von 55 gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und 1-Phenylethanol 99, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert werden. Das beschriebene Verfahren stellt einen schnellen und zuverlässigen Test zur Identifizierung von Zirconocendihydrid 52 dar.

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(η^2-acetyl)methylzirconium (50d).

Eine Lösung von 15.1 g (60 mmol) Dimethylzirconocen [21] in 200 ml Pentan wird bei 0°C für zwei Stunden unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Es werden 1300 ml (58 mmol) CO aufgenommen, wobei ein weißer, feinkristalliner Niederschlag ausfällt, der auf einer Fritte G4 isoliert wird. Man erhält 15.6 g (93%) des Acetyl-Komplexes 50d.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 5.70 (s, 10H, Cp), 2.93 (s, 3H, COMe), 0.10 ppm (s, 3H, Me)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(η^2-acetyl)zirconiumchlorid (50a).

Zu einer bei 0°C gerührten Lösung von 3.6 g (13.4 mmol) des Acetyl-Komplexes50d in 50 ml Methylenchlorid tropft man während drei Stunden eine Lösung von 3.7 g (13.4 mmol) Phenyljoddichlorid[64] in 150 ml Methylenchlorid. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 3.5 g (87%) des Acetyl-Komplexes 50a in Form eines gelben Pulvers.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 5.90 (s, 10H, Cp), 2.98 ppm (s, 3H, COMe)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(η^2-benzoyl)phenylzirconium (50e).

Eine Lösung von 9.5 g (25.3 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 100 ml Methylenchlorid wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur in einer CO-Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Man erhält 9.8 g (97%) des Benzoyl-Komplexes 50e in Form eines orangegelben Pulvers. Es wurden 540 ml (24.1 mmol) aufgenommen.
^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 8.60 - 7.20 (m, breit, 10H, Ph), 5.48 ppm (s, 10H, Cp)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(η^2-benzoyl)zirconiumchlorid (50b').

In eine frisch carbonylierte Lösung von 9.5 g Diphenylzirconocen 12 in 100 ml Methylenchlorid (s.o.) tropft bei 0°C unter Rühren während 3.5 Stunden eine Lösung von 6.9 g (25 mmol) Phenyljoddichlorid[64] in 250 ml Methylenchlorid. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 150 ml Pentan gewaschen. Man erhält nach Trocknen im Vakuum 8.3 g (92%) des Benzoyl-Komplexes 50b in Form eines gelben Pulvers.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 8.30 - 7.60 (m, 5H, Ph), 6.02 ppm (s, 10H, Cp)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(η^2-benzoyl)zirconiumjodid (50b).

Auf die gleicheWeise wie das Chlorid 50b' gewinnt man aus 9.5 g Diphenylzirconocen (25.3 mmol) durch carbonylieren und Umsetzen mit Jod (6.3 g, 25.0 mmol) 10.6 g (95%) des Benzoyl-Komplexes 50b in Form eines gelben Pulvers.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 8.20 - 7.50 (m, 5H, Ph), 5.93 ppm (s, 10H, Cp)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Acetaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumhydrid][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (53a).

Eine Suspension von 5.9 g (19.7 mmol) Acetylzirconocenchlorid 50a und 16.0 g (71.7 mmol) Zirconocendihydrid 52 in 200 ml Benzol wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert über eine Fritte G4 und isoliert den Niederschlag, der später untersucht wird. Das Filtrat wird im Vakuum auf 25 ml eingeengt. Von dem dabei ausfallenden Niederschlag werden die Lösungsmittel abpipettiert und der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol (90 bis -25°C) erhält man

2.75 g (28%) des Dihydrids 53a in Form kleiner, weißer Kristalle, die bei 150°C Zersetzung unter Gasentwicklung zeigen, ohne zu schmelzen.

$C_{22}H_{26}OZr_2$ ber.: 54.03% C 5.36% H
gef.: 53.96% C 5.06% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250MHz, Abb.S.46) δ = 5.62 und 5.52 (s, je 5H, Cp), 5.32 (s, 10H, Cp), 4.32 (d, 1H, ZrH, J_{HH}= 13.8 Hz), 2.54 (q, 1H, OCH), 1.56 (d, 3H, Me, J_{HH}= 6.1 Hz), -1.50 ppm (d, 1H, ZrH)

^{13}C-NMR (C_6D_6) (Abb.S.46) δ = 104.7, 104.0, 103.8, 103.4 (je 5C, Cp), 76.1 (1C, OCH, d, $^1J_{CH}$= 148 Hz), 24.0 ppm (1C, Me, q, $^1J_{CH}$= 123 Hz)

IR (C_6D_6) (Abb.S.46) ν = 3100 (Cp), 2960, 2920, 2860, 1540 (Hydrid), 1438 (Cp), 1330 (Hydrid), 1320, 1135, 1045, 1015 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 456 (M^+-C_2H_6), 391 (M^+-C_2H_6Cp), 220 (Cp_2Zr^+)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Dihydrids 53a können auf die folgende Art gezogen werden. Zwei 100 ml Schlenkgefäße werden über eine Brücke miteinander verbunden. In das eine Schlenkgefäß füllt man ca. 30 ml einer nicht gesättigten Lösung des Dihydrids 53a in Toluol, in das andere ca. 50 ml Pentan. Durch Diffusion mischen sich beide Lösungsmittel, so daß das Dihydrid 53a langsam aus seiner Lösung verdrängt wird (53 ist in Pentan unlöslich). Durch die Änderung der Flüssigkeitsoberflächen durch die Verwendung von Schlenkgefäßen unterschiedlicher Form und durch die Länge der verbindenden Brücke kann die Kristallisationszeit praktisch beliebig variiert werden. Dihydrid 53a kristallisierte im Verlauf von 3 - 4 Wochen in Form violetter Rauten, die eine Kantenlänge von bis zu 1 mm besitzen.

Die Hydrolyse von Dihydrid 53a gibt Anlaß zur Bildung von Wasserstoff (Knallgasprobe), Zirconocendichlorid 16 und Ethanol, die durch Zugabe von authentischem Material in eine NMR-Probe des Hydrolysegemischs identifiziert werden.

Der bei der Darstellung von Dihydrid 53a angefallene Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Eine Probe des unlöslichen, weißen Pulvers wurde wie auf S.144 beschrieben mit Acetophenon umgesetzt. Der Test läßt durch das aufgenommene ^{1}H-NMR darauf schließen, daß der Niederschlag aus einem Gemisch von Zirconocendihydrid 52 und Zirconocenhydridchlorid besteht, und zwar im Verhältnis von etwa 3:2.

Wiederholt man den Versuch mit 1.2 g (4.0 mmol) Acetyl-Komplex 50a und 2.4 g (10.8 mmol) Zirconocendihydrid 52, so erhält man wesentlich unreineres Dihydrid 53a. Der Niederschlag besteht jetzt (Acetophenontest) aus Zirconocendihydrid 52 und Zirconocenhydridchlorid 54 im Verhältnis von 1:4.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumhydrid][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (53b).

Eine Suspension von 7.3 g (16.3 mmol) Benzoylzirconocenjodid 50b und 13.9 g Zirconocendihydrid 52 in 200 ml Benzol wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration von einem weißen Niederschlag wird das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus Toluol umkristallisiert (90 bis -25°C). Man erhält 4.7 g (50%) des Dihydrids 53b in Form kleiner, blassvioletter Kristalle, die ab 155°C Zersetzung unter Gasentwicklung zeigen, ohne zu schmelzen.

$C_{27}H_{28}OZr_2$ ber.: 58.80% C 5.12% H
gef.: 59.62% C 5.01% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250 MHz) δ = 7.45 - 6.80 (m, Ph), 5.73, 5.48, 5.37 und 5.12 (s, je 5H, Cp), 4.39 (d, 1H, ZrH, J_{HH}= 13.4 Hz), 3.58 (s, 1H, OCH), -1.31 ppm (d, 1H, ZrH)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 153,2 (1C, Ph, s), 122.3 und 121.2 (Ph, d), 105.5, 105.4, 104.4, 104.1 (je 5C, Cp, d), 80.5 ppm (1C, OCH, d, $^1J_{CH}$= 156.6 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3080, 3060, 3020, 2960, 2890, 1595, 1545 (Hydrid), 1355 (Hydrid), 1485, 1443 (Cp), 1260, 1216, 1090, 1060, 1015 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 546 (M^+-H_2), 482 (M^+-H_2Cp), 456 (M^+-Tol), 390, 327, 220 (Cp_2Zr^+)

Die Hydrolyse von Dihydrid 53b gibt Anlaß zur Bildung von Wasserstoff (Knallgasprobe), Zirconocendichlorid 16 und Benzylalkohol, die durch Zugabe von authentischem Material in eine NMR-Probe des Hydrolysegemischs identifiziert werden.

Wiederholt man die Darstellung von 53b ausgehend von 1.9 g (4.2 mmol) des Benzoyl-Komplexes 50b und 2.5 g (11.2 mmol) Zirconocendihydrid, so findet man nach Filtration in der Lösung das noch unsaubere Dihydrid 53b. Der weiße Niederschlag besteht aus Zirconocendihydrid 52 und Zirconocenhydridchlorid 54 im Verhältnis 1:2 (Acetophenonprobe, s.S.144).

Darstellung von μ-(0-η^1:1-O-η^2-Propionaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumhydrid][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (53c).

Eine Suspension von 3.6 g (11.5 mmol) Propionylzirconocenchlorid 50c und 9.0 g (40.9 mmol) Zirconocendihydrid 52 in 160 ml Benzol wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus Toluol umkristallisiert (90 bis -25°C). Man erhält 1.8 g (31%) des Dihydrids 53c in Form feiner weißer Kristalle, die ab 125°C Zersetzung unter Gasentwicklung zeigen, ohne zu schmelzen.

$C_{23}H_{28}OZr_2$ ber.: 54.93% C 5.61% H
gef.: 55.10% C 5.53% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250 MHz) δ = 5.58, 5.52, 5.31, 5.29 (s, je 5H, Cp), 4.30 (d, 1H, ZrH J_{HH}= 13.9 Hz), 2.30 (vier Linien, 1H, OCH), 1.61 und 1.39 (m, breit, je 1H, CH_2), 1.23 (t, 3H, Me), -1.53 ppm (d, 1H, ZrH)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 104.9, 104.1, 103.7, 103.3 (je 5C, Cp)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2960, 2920, 2860, 2840, 1545 (Hydrid), 1440 (Cp), 1340 (Hydrid), 1125, 1095, 1062, 1018 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 456 (M^+-C_3H_8), 220 (Cp_2Zr^+)

Die Hydrolyse von Dihydrid 53c gibt Anlaß zur Bildung von Wasserstoff (Knallgasprobe), Zirconocendichlorid 16 und 1-Propanol, die durch Zugabe von authentischem Material zu einer NMR-Probe identifiziert werden.

Darstellung von μ-(0-η^1:1-O-η^2-Acetaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)methylzirconium][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (53d).

Eine Suspension von 3.9 g (14.0 mmol) Methylacylzirconocen 50d und 4.4 g (19.7 mmol) Zirconocendihydrid 52 in 70 ml Toluol wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und von der klaren Lösung das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man wäscht zuerst mit 50 ml Pentan, dann mit 30 ml Pentan/Benzol 1:1 und kristallisiert aus Toluol (90 bis -25°C) um. Man erhält 2.4 g (34%) des Monohydrids 53d in Form feiner weißer Kristalle, die bei 120°C Zersetzung unter Gasentwicklung zeigen, ohne zu schmelzen.

$C_{23}H_{28}OZr_2$ ber.: 54.93% C 5.61% H
gef.: 55.68% C 5.58% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250 MHz) δ = 5.59, 5.53, 5.38, 5.35 (s, je 5H, Cp), 2.54 (q, 1H, OCH), 1.54 (d, 3H, CMe, J_{HH}=6.0 Hz), 0.56 (d, 3H, ZrMe, J_{HH}= 1.2 Hz). -0.60 ppm (breit, 1H, ZrH)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 109.6, 109.0, 103.9, 103.4 (je 5C, Cp), 72.7 (1C, OCH), 24.0 (1C, CMe), 20.8 ppm (1C, ZrMe)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2960, 2930, 2880, 2860, 2840, 2820, 1442 (Cp), 1435 (Hydrid), 1260, 1140, 1090, 1040, 1018 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 472 (M^+-C_2H_4), 456 (M^+-C_3H_8). 391 (M^+-C_3H_8Cp), 220 (Cp_2Zr^+)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-hydrido-[bis(η^5-cyclopentadienyl)phenylzirconium][bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (53e).

Eine Suspension von 3.4 g (8.4 mmol) Phenylbenzoylzirconocen 50 und 2.2 g (9.9 mmol) Zirconocendihydrid 52 in 50 ml Benzol wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, und vom klaren Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, bis auf einen Rest von 15 ml. Man gibt 50 ml Pentan zu, woraufhin ein orangebraunes Öl abgeschieden wird. Die überstehenden Lösungsmittel werden abpipettiert und der Rückstand wird mit 50 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 3.0 g (57%) des Monohydrids 53e als orangebraunes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.55 - 6.85 (m, breit, Ph), 5.73, 5.68, 5.48, 5.22 (s, je 5H, Cp), 3.93 (s, breit, 1H, OCH), -0.07 ppm (s, breit, 1H, ZrH)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3050, 2960, 2900, 1488, 1460 (Hydrid), 1442 (Cp), 1090, 1065, 1050, 1015 cm^{-1} (Cp)

Reaktionen der zweikernigen Dihydride 53a-c mit Halogenkohlenwasserstoffen

Reaktion von 53b mit Methyljodid.

Zu einer Lösung von Dihydrid 53b in Toluol-D_8 in einem NMR-Röhrchen gibt man bei -78°C etwa drei Moläquivalente Methyljodid und mischt durch Einleiten von Argon mittels einer Glaskapillare kurz durch. Im Verlauf

von 1.5 Stunden erwärmt man im NMR-Gerät auf -30°C, wobei die Bildung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-hydrido-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium]jodid 56a zu beobachten ist.

^{1}H-NMR (C_7D_8) (-30°C): δ = 7.50 - 6.80 (m, Ph), 6.00, 5.80, 5.63, 5.14 (s, je 5H, Cp), 4.07 (s, 1H, OCH), -0.30 ppm (s, 1H, ZrH)

Gleichzeitig beobachtet man die Bildung eines scharfen Singuletts bei δ = 0.44 ppm, das wir dem gleichzeitig mit 56a gebildeten Methan zuordnen. Oberhalb von -30°C zersetzt sich 56a, wobei die Bildung definierter Produkte nicht zu beobachten ist.

Reaktion von 53b mit Chloroform.

Durchführung wie bei der Umsetzung mit Methyljodid. Man beobachtet die Bildung des entsprechenden Chlorids 56b.

^{1}H-NMR (C_7D_8) (-50°C): δ = 7.55 - 6.70 (m, Ph), 6.20, 5.98, 5.74, 5.33 (s, je 5H, Cp), 4.17 (s, 1H, OCH), 0.27 ppm (s, 1H, ZrH)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Acetaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconiumchlorid] (57a).

Zu einer gerührten Suspension von 1.0 g (2.1 mmol) Dihydrid 53a in 10 ml Toluol tropft man bei -78°C aus einer 500-μl-Spritze langsam 400 μl (600 mg, 4.9 mmol) Deuterochloroform. Das Schlenkgefäß mit der Reaktionsmischung wird in ein Wasserbad von 20°C gesetzt und die Suspension gerührt. Nach 20 min. erhält man eine klare gelbe Lösung, aus der während 16 Stunden bei -78°C das Dichlorid 57a in gelben Kristallchen kristallisiert. Die überstehenden Lösungsmittel werden rasch abpipettiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.9 g (78%) des Dichlorids 57a, das bei 134°C schmilzt.

$C_{22}H_{24}Cl_2OZr_2$ ber.: 47.35% C 4.34% H
gef.: 47.58% C 4.28% H

^{1}H-NMR (C_7D_8) (40°C): δ = 5.97 und 5.92 (s, je 10H, Cp), 3.40 (q, 1H, OCH), 1.77 ppm (d, 3H, Me)

^{1}H-NMR (C_7D_8) (-57°C): δ = 6.07 und 6.01 (s, je 5H, Cp), 5.61 (s, 10H, Cp), 3.23 (q, 1H, OCH), 1.73 ppm (d, 3H, Me)

^{13}C-NMR (C_6D_6): δ = breites Signal um 112 (Cp in Koaleszenz), 88.4 (1C, OCH, d, $^1J_{CH}$ = 152.5 Hz), 25.1 ppm (1C, Me, q, $^1J_{CH}$ = 122.9 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2960, 2880, 2860, 1443 (Cp), 1320, 1130, 1070, 1015 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 491 (M^+-C_2H_4Cl), 461 (M^+-C_2H_4Cp), 426 (M^+-C_2H_4CpCl), 290 ($Cp_2ZrCl_2^+$), 255 (Cp_2ZrCl^+), 225 ($CpZrCl_2^+$)

Die Hydrolyse von Dichlorid 57a gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethanol, die durch Zugabe von authentischem Material in die NMR-Probe identifiziert werden.

Führt man die Darstellung von Dichlorid 57a wie beschrieben im NMR-Röhrchen durch, so beobachtet man die Bildung von Monodeuteromethylenchlorid ($CDHCl_2$) neben Dichlorid 57a im Molverhältnis von 2:1.

Darstellung von μ-(0-η^1:1-0-η^2-Propionaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumchlorid] (57c).

Zu einer gerührten Suspension von 0.77 g (1.53 mmol) Dihydrid 53c in 10 ml Toluol tropft man bei -78°C aus einer 500-µl-Spritze langsam 300 µl (3.7 mmol) Deuterochloroform. Das Schlenkgefäß mit der Reaktionsmischung wird in ein Wasserbad von 20°C gesetzt und die Suspension gerührt. Nach 20 min. erhält man eine klare gelbe Lösung, die bei Raumtemperatur im Vakuum soweit eingeengt wird, daß eine leichte Trübung bestehen bleibt. Bei -78°C kristallisieren während 16 Stunden kleine gelbe Kristalle des Dichlorids 57c. Die überstehenden Lösungsmittel werden rasch abpipettiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.7 g (80%) des Dichlorids 57c, das bei 135°C schmilzt, wieder erstarrt und bei 166°C nochmals schmilzt.

$C_{23}H_{26}Cl_2OZr_2$ ber.: 48.31% C 4.58% H
gef.: 47.48% C 4.53% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (60 MHz, 40°C) δ = 6.02 (s breit, 10H, Cp), 5.95 (s, 10H, Cp), 0.93 ppm (t, 3H, Me)

^{1}H-NMR (C_7D_8) (250MHz, 25°C) δ = 6.0 und 5.8 (breit, Cp in Koaleszenz), 3.04 (t, 1H, OCH), 1.38 und 1.12 (m, je 1H, CH_2), 0.90 ppm (t, 3H, Me)

^{1}H-NMR (C_7D_8) (60 MHz,-45°C) δ = 6.04, 5.92, 5.60, 5.56 (s, je 5H, Cp), ca. 3.0 (breit, OCH), ca. 0.9 ppm (breit, Me)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2960, 2860, 1442 (Cp), 1320, 1120, 1010 (Cp), 980 cm^{-1}

MS m/e = 491 (M^+-C_3H_6Cl), 461 (M^+-C_3H_6Cp), 290 ($Cp_2ZrCl_2^+$), 255 (Cp_2ZrCl^+), 225 ($CpZrCl_2^+$)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconiumchlorid] (57b).

Zu einer gerührten Suspension von 80 mg (0.15 mmol) Dihydrid 53b in 0.4 ml C_7D_8 gibt man bei -78°C 30 μl (0.37 mmol) Deuterochloroform. Das Schlenkgefäß wird in ein Wasserbad von 0°C gesetzt und die Suspension gerührt. Nach 25 min. erhält man eine klare orangegelbe Lösung des Dichlorids 57b, die in ein NMR-Röhrchen gefüllt und sofort NMR spektroskopisch untersucht wird.

^{1}H-NMR (C_7D_8) (60 MHz, 55°C) δ = 5.74 (s, 10H, Cp), 5.61 (s, breit, 10H, Cp), 4.71 ppm (s, 1H, OCH)

^{1}H-NMR (C_7D_8) (60 MHz,-48°C) δ = 6.07, 5.77, 5.74, 5.32 (s, je 5H, Cp), 4.84 ppm (s, 1H, OCH)

Die Signale der aromatischen Phenyl-Protonen wurden in beiden Spektren von denen der Verunreinigung mit undeuteriertem Toluol überdeckt.

Es wurde mehrfach versucht, Dichlorid 57b wie die beiden zuvor beschriebenen zu isolieren. Alle Versuche endeten aber mit der Zersetzung des Produkts.

Die Hydrolyse von 57b gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Benzylalkohol, die durch Zugabe von authentischem Material in eine NMR-Probe identifiziert werden.

Darstellung der μ-Formaldehydzirconocen-Komplexe 58

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconiumchlorid] (58a).

Eine Suspension von 5.7 g (22.2 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur für eine Stunde unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Es werden 250 ml (11.2 mmol) CO aufgenommen. Von der erhaltenen gelben Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 140 ml Chloroform suspendiert. Man erwärmt unter Rühren für 30 min. auf 55°C, wobei eine klare gelbe Lösung resultiert. Danach wird mit 300 ml Ether verdünnt und im Eisbad für eine Stunde gerührt. Der erhaltene feinkristalline gelbe Niederschlag wird auf einer Fritte G4 isoliert. Man erhält nach Trocknen im Vakuum 3.4 g (48%) Dichlorid 58a.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 40°C) δ = 6.20 (s, 20H, Cp), 2.90 ppm (s, 2H, OCH_2)
^{1}H-NMR ($CDCl_3/CHFCl_2$ 1:4, -140°C) δ = 6.32 und 5.89 ppm (s, breit, Cp)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 112.1 (20C, Cp, d, $^1J_{CH}$= 174.3 Hz), 72.4 ppm (1C, OCH, t, $^1J_{CH}$= 153.6 Hz)
IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2970, 2850, 1440 (Cp), 1320, 1132, 1123, 1016 (Cp), 872 cm^{-1}
MS m/e = 491 (M^+-CH_2Cl), 470 (M^+-Cl_2), 456 (M^+-CH_2Cl_2), 290 ($Cp_2ZrCl_2^+$), 255 (Cp_2ZrCl^+), 225 ($CpZrCl_2^+$), 220 (Cp_2Zr^+)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-phenylzirconium] (58b).

Zu einer gerührten Lösung von 1.5 g (2.8 mmol) Dichlorid 58a in 50 ml Toluol tropft man bei -78°C eine Lösung von 0.42 g (5 mmol) Phenyllithium in 15 ml Ether. Man rührt 0.5 Stunden nach und bringt mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur. Der Ether wird im Vakuum abgezogen und die erhaltene Suspension mit Toluol auf 90 ml aufgefüllt. Der Niederschlag wird abfiltriert und die klare Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und dann bei Raumtemperatur in möglichst wenig Toluol gelöst. Man gibt tropfenweise Pentan zu, bis eine leichte Trübung bestehen bleibt. Bei -25°C kristallisiert die Diphenylverbindung 58b in Form weißer Flöckchen. Die überstehenden Lösungsmittel werden abpipettiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.9 g (50%) der Diphenylverbindung 58b, die bei 173 - 175°C unter Zersetzung schmilzt.

$C_{33}H_{32}OZr_2$ ber.: 63.21% C 5.14% H
gef.: 63.50% C 5.44% H
^{1}H-NMR (C_6D_6, 40°C) δ = 7.75 - 7.10 (m, 10H, Ph), 5.65 (s, 20H, Cp), 0.79 ppm (s, 2H, OCH_2)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$,40°C) δ = 7.75 - 7.00 (m, 10H, Ph), 5.87 (s, 20H, Cp), 0.84 ppm (s, 2H, OCH_2)
^{1}H-NMR ($CDCl_3/CHFCl_2$ 1:4, -111°C) δ = 5.94 und 5.78 (s, je 10H, Cp), 0.68 ppm (s, breit, 2H, OCH_2)
IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3045, 2990, 2980, 2890, 2877, 1577, 1470, 1443 (Cp), 1412, 1320, 1157, 1054, 1010 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 624 (M^+), 547 (M^+-Ph), 533 (M^+-CH_2Ph), 456 (M^+-CH_2Ph_2), 391 (M^+-CH_2Ph_2Cp)

Die Hydrolyse von 58b gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16, Benzol und Methanol, die durch Zugabe authentischen Materials in eine NMR-Probe identifiziert werden.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-(p-tolyl)zirconium] (58c).

Wie bei der Darstellung der Diphenylverbindung 58b beschrieben, erhält man aus 2.6 g (4.8 mmol) Dichlorid 58a und 9 mmol p-Tolyllithium 0.8 g (25.5%) der weißen, kristallinen Di-p-tolylverbindung 58c, die bei 176 - 178°C unter Zersetzung schmilzt.

$C_{35}H_{36}OZr_2$ ber.: 64.17% C 5.54% H
gef.: 63.60% C 5.60% H

^{1}H-NMR (C_6D_6, 40°C) δ = 7.40 (AB-System, 8H, Tol), 5.63 (s, 20H, Cp), 2.44 (s, 6H, Me), 0.80 ppm (s, 2H, OCH_2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,40°C) δ = 7.25 (AB-System, 8H, Tol), 5.85 (s, 20H, Cp), 2.38 (s, 6H, Me), 0.85 ppm (s, 2H, OCH_2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3/CHFCl_2$ 1:4,-107°C) δ = 5.95 und 5.80 (s, je 10H, Cp), 2.35 (s, breit, 6H, Me), 0.68 (s, breit, 2H, OCH_2) ppm

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3045, 2990, 2940, 2920, 2860, 1482, 1442 (Cp), 1038, 1020 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 547 (M^+-CH_2Tol), 456 (M^+-CH_2Tol_2), 391 (M^+-CH_2Tol_2Cp)

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-(p-anisyl)zirconium] (58d).

Die Darstellung von 58d erfolgt wie bei der Diphenylverbindung 58b beschrieben, jedoch in Ether statt Toluol. Man erhält aus 0.75 g (1.38 mmol) Dichlorid 58a und 2.8 mmol p-Anisyllithium (aus p-Bromanisol und Lithium) 0.4 g (43%) kristallines weißes Produkt. Die p-Anisylverbindung schmilzt bei 168 - 170°C unter Zersetzung.

$C_{35}H_{36}O_3Zr_2$ ber.: 61.18% C 5.28% H
gef.: 60.76% C 5.28% H

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,40°C) δ = 7.50 (breit, Anisyl), 5.87 (s, 20H, Cp), 3.88 (s, 6H, Me), 0.78 ppm (s, 2H, OCH_2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/$CHFCl_2$ 1:4, -110°C) δ = 5.89 und 5.77 ppm (s, je 10H, Cp)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3070, 3045, 2980, 2940, 2920, 2830, 1557, 1448 (Cp), 1420, 1320, 1250, 1216, 1170, 1120, 1060, 1018 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 518 ($(Cp_2ZrOCH_3)_2O^+$), 453 (-Cp)

Gibt man zu einer Lösung von Di-p-Anisylverbindung 58d in $CDCl_3$ in einem NMR-Röhrchen einen Tropfen Brom, so bildet sich unter anderem p-Bromanisol, das durch Zugabe authentischen Materials identifiziert wird.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)-(perfluorphenyl)zirconium] (58e).

Zu einer Lösung von 2.0 g (8.44 mmol) Pentafluorbrombenzol in 50 ml Ether tropft man bei -78°C eine Lösung von 9.0 mmol n-Butyllithium in 5.6 ml Hexan. Man rührt 15 min. nach und gibt dann 2.44 g (4.5 mmol) Dichlorid 58a zu. Man rührt für eine Stunde bei -78°C, bringt dann auf Raumtemperatur und rührt weitere zwei Stunden. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Pentan gewaschen. Der Rückstand wird in 90 ml Toluol suspendiert und der weiße Niederschlag abfiltriert. Das klare Filtrat wird im Vakuum eingeengt, bis eine Trübung bestehen bleibt. Bei -25°C kristallisiert die weiße Di(pentafluorphenyl)verbindung in flockigen Nadeln. Die überstehenden Lösungsmittel werden abpipettiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.9 g (25%) der Di(pentafluorphenyl)-verbindung 58e, die bei 210°C unter Braunfärbung zerfällt, ohne zu schmelzen.

$C_{33}H_{22}F_{10}OZr_2$ ber.: 49.12% C 2.75% H

gef.: 48.56% C 3.39% H

^{1}H-NMR (C_6D_6, 40°C) δ = 5.58 (s, 20H, Cp), 1.21 ppm (s, 2H, OCH_2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,40°C) δ = 5.90 (s, 20H, Cp), 1.48 ppm (s, 2H, OCH_2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/CD_2Cl_2/$CHFCl_2$ 3:6:1,-105°C) δ = 5.99 und 5.87 ppm (s, je 10H, Cp)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 2960, 1530, 1503, 1445 (Cp), 1430, 1420, 1415, 1320, 1260, 1095, 1060, 1045, 1020 (Cp), 950 cm^{-1}

MS m/e = 725 (M^+-CH_2Cp), 577 (Cp_2ZrPh-$F_5OZrFCp^+$), 429 ($Cp_2ZrFOZrFCp^+$), 406 (Cp_2ZrFPh-F_5^+), 387 (Cp_2ZrPh-F_5^+), 258 ($Cp_2ZrF_2^+$), 239 (Cp_2ZrF^+), 193 ($CpZrF_2^+$), 174 ($CpZrF^+$)

Versuche zur dyotropen Umlagerung

Bestimmung der Aktivierungsparameter.

Die in Tabelle 7 auf Seite 60 aufgeführten Verbindungen werden in dem angegebenen Lösungsmittel klar gelöst und in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Ist $CHFCl_2$ unter den Lösungsmitteln, wird wie folgt verfahren. Die Substanz wird in $CDCl_3$ gelöst und etwa 0,1 ml der Lösung wird in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Man kühlt auf ca. -50°C ab und leitet durch eine Glaskapillare $CHFCl_2$ ein, bis entsprechend dem angegebenen Verhältnis genug $CHFCl_2$ kondensiert ist. Die Temperaturen, bei denen die ^{1}H-NMR Spektren aufgenommen werden, werden so gewählt, daß der Koaleszenzpunkt auf ein °C genau bestimmt werden kann. Die oberen und unteren limitierenden Spektren sind bei der jeweiligen Substanz angegeben.Die Berechnung von k und $\Delta G^{\neq}$ erfolgt so:

$k = 2.22 \cdot (\nu_a - \nu_b)$ und $\Delta G^{\neq} = 4.57 \cdot T_c \cdot (9.97 + \lg T_c/\nu_a - \nu_b)$

Es bedeuten:

k = Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt

$\nu_a - \nu_b$ = Abstand der beiden miteinander koaleszierenden Signale im Tieftemperaturspektrum in Hz

$\Delta G^{\neq}$ = freie Gibbs Aktivierungsenergie am Koaleszenzpunkt

T_c = ^{1}H-NMR spektroskopisch bestimmte Koaleszenztemperatur der Cp-Signale in K

Die Messergebnisse und die daraus errechneten Daten der dyotropen Umlagerung sind in Tabelle 7 auf Seite 60 zusammengestellt.

Bestimmung der Molekularität der dyotropen Umlagerung.

Zu einer Suspension von 0.4 g (0.76 mmol) des Dichlorids 58a in 20 ml Ether tropft man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 1.5 mmol Phenyllithium in 2 ml Ether. Man bringt während einer Stunde auf Raumtemperatur und zieht im Vakuum die Lösungsmittel ab. Der feste Rückstand wird mit ca. 1 ml $CDCl_3$

extrahiert. Das ^{1}H-NMR zeigt durch Vergleich mit authentischem Material, daß nur die Diphenylverbindung 58b gebildet wird. Parallel zu diesem Versuch wird unter sonst völlig identischen Bedingungen ein Versuch durchgeführt, bei dem nur ein Equivalent Phenyllithium in Ether (0.75 mmol) zugetropft wird. Man findet Dichlorid 58a (25%), Diphenylverbindung 58b (45%) und zwei weitere, nicht identifizierte Produkte (zusammen 30%).

Zu einer Lösung von 0.6 g (0.92 mmol) der Di-p-tolylverbindung 58c in 10 ml Chloroform tropft man bei -50°C während zwei Stunden eine Lösung von 0.25 g (0.92 mmol) Phenyljoddichlorid in 20 ml Chloroform. Man bringt auf Raumtemperatur und rührt 0.5 Stunden nach. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und vom Rückstand ein ^{1}H-NMR in $CDCl_3$ aufgenommen. Durch Vergleich mit authentischem Material erkennt man: Zirconocendichlorid 16 (20%), $(Cp_2ZrCl)_2O$ (15%), Dichlorid 58a (40%) und Di-p-tolylverbindung 58c (25%).

Zu einer gerührten Suspension von 1.23 g (2.36 mmol) des Dichlorids 58a in 50 ml Ether tropft man bei -78°C langsam eine Lösung von je 2.36 mmol Phenyllithium und p-Tolyllithium in 20 ml Ether. Man rührt 30 min. und bringt dann auf Raumtemperatur, bei der eine weitere Stunde nachgerührt wird. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird mit 20 ml Pentan gewaschen. Man schlämmt in 100 ml Benzol auf und filtriert den weißen Niederschlag ab. Vom klaren Filtrat werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält 1.3 g (86%) eines nahezu statistischen Gemischs aus Diphenylverbindung 58b (1 Teil), Di-p-tolylverbindung 58c (1 Teil), und Phenyl-p-tolylverbindung 59 (2 Teile). Die geringen Verunreinigungen können durch Kristallisation aus Toluol/Pentan entfernt werden. Dabei verschiebt sich die Zusammensetzung des Gemischs geringfügig zugunsten der Diphenylverbindung 58b. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten ^{1}H-NMR Daten aller beteiligten Substanzen und Gemische. Die Spektren wurden in C_6D_6 als Lösungsmittel am 250- MHz-NMR-Spektrometer unmittelbar hintereinander unter identischen Bedingungen aufgenommen. Die ppm-Werte sind in der δ-Scala angegeben. Die Werte in Hz geben den Abstand der nebenstehenden Signale voneinander, wie sie den gespreizten Spektren diesen Signale zu entnehmen sind.

Substanz/Gemisch	Cp-Signale				CH_2-Signale			
Diphenylverb. 58b	5.60				0.73			ppm
Ditolylverb. 58c				5.63			0.77	ppm
58b/58c 1:1 ⊠	5.60	8.13 Hz		5.63	0.73	10.08 Hz	0.77	ppm
58b/59/58c 1:2:1	5.60	5.60	5.63	5.63	0.73	0.75	0.77	ppm
Rohprodukt	1.96	4.25	1.96		4.78	5.56		Hz
58b/59/58c 1:2:1	5.60	5.60	5.63	5.63	0.73	0.75	0.77	ppm
Kristallisat ⊠	1.94	4.19	1.94		4.58	5.29		Hz

⊠ Die Spektren dieser Gemische sind auf Seite 63 abgebildet. Die NMR-Röhrchen werden vor der Aufnahme des Spektrums im leichten Vakuum zugeschmolzen. Nach einer Lagerung bei Raumtemperatur für 62 Tage werden erneut ^{1}H-NMR Spektren der Lösungen aufgenommen. Es lassen sich keinerlei Veränderungen gegenüber den vorher erhaltenen Spektren feststellen.

Darstellung und Eigenschaften zweikerniger μ-Styrylzirconocen-Komplexe.

Darstellung von μ-Ethylen-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumchlorid] (66a).

In eine Suspension von 3.1 g (12.0 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 in 60 ml Benzol leitet man für 10 min. einen Strom von Acetylen, der zuvor durch eine auf -50°C gekühlte Glasspirale (um Aceton und Wasser zu entfernen) geleitet wird. Das Schlenkgefäß mit dem Reaktionsgemisch wird geschlossen und für eine Stunde auf 50°C erhitzt. Die erkaltete Suspension wird filtriert und der gelbe Niederschlag zweimal mit je 20 ml Benzol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 2.3 g (71%) des gelben Dichlorids 66a, das bei 180°C schmilzt .

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 6.02 (s, 20H, Cp), 1.5 - 0.6 ppm (m, breit, 4H, CH_2CH_2)
IR (KBr) ν = 3100, 1435, 1010, 800 cm^{-1} (Cp)
MS m/e = 510 (M^+-C_2H_4)

Die Hydrolyse von 66a gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethan, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert werden.

Reaktion mit Brom: Eine Lösung von 66a in Benzol wird tropfenweise mit Brom versetzt, bis keine spontane Entfärbung mehr stattfindet. Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand wird in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration von einem weißen Niederschlag wird von der farblosen Lösung das Pentan im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man erhält 1,2-Dibromethan, das durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten authentischen Materials identifiziert wird.

Darstellung von μ-Ethylen-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)phenylzirconium] (67).

Zu einer gerührten Suspension von 0.52 g (0.96 mmol) Dichlorid 66a in 20 ml Ether tropft man bei -78°C eine Lösung von 2.0 mmol Phenyllithium in 20 ml Ether. Man rührt 0.5 Stunden nach, bringt auf Raumtemperatur und rührt eine weitere Stunde. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Man nimmt in 100 ml Benzol auf, filtriert von einem weißen Niederschlag und zieht von der klaren Lösung die Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält 0.35 g (67%) der gelben Diphenylverbindung 67, die sich ab 220°C unter Braunfärbung zersetzt, ohne zu schmelzen.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 8.0 - 6.7 (breit, Ph), 5.50 (s, 20H, Cp), 1.80 - 0.60 ppm (breit, 4H, CH_2CH_2)

Reaktion mit Brom: Bei gleicher Durchführung wie zuvor beschrieben erhält man Brombenzol und 1.2-Dibromethan, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert werden.

Darstellung von Propin

Propin wurde gemäß einer Literatuvorschrift dargestellt[65]. Dabei wurden aus 23 g (0.2 mol) 1,2-Dichlorpropan ca. 7g (87%) Propin erhalten.

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(1-propenyl)zirconiumchlorid (65b).

Zu einer Suspension von 5.1 g (20 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 in 50 ml Benzol gibt man 0.8 g (20 mmol) Propin. Im geschlossenen Schlenkgefäß wird für 30 min. bei 50°C gerührt. Von der erhaltenen orangeroten Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält quantitativ den Propenyl-Komplex 65b als orangerotes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 6.20 (s, 10H, Cp), 6.87, 5.80 und 1.67 ppm (AMX_3-System, J_{AM}= 17.8 Hz. J_{AX}= 1.5 Hz, J_{MX}= 6.0 Hz)

IR (CCl_4) ν = 3100 (CP), 3030, 2965. 2902, 2843, 1440 (Cp), 1018 (Cp), 980 cm^{-1} (trans-Olefin)

IR (CS_2) ν = 3100 (Cp), 3023, 2960, 2895, 2838. 1425 (Cp), 1360, 1013 (Cp), 988 (trans-Olefin), 800 cm^{-1} (Cp)

Gibt man zwei Tropfen $HCl_{konz.}$ in die NMR-Probe, so beobachtet man eine sehr heftige Gasentwicklung.

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)zirconiumchlorid (65c).

Wie zuvor beschrieben wird aus 5.1 g (20 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 und 1.64 g (20 mmol) tert.-Butylacetylen der Dimethylbutenyl-Komplex 65c als orangerotes Öl erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 6.20 (s, 10H, Cp), 6.67 und 5.73 (AB-System, je 1H, =CH, J_{AB}= 18.4 Hz), 0.90 ppm (CMe_3)

IR (CCl_4) ν = 3100 (Cp), 3040, 2950, 2900, 2880, 1440 (Cp), 1358, 1250, 1015 (Cp), 990 cm^{-1} (trans-Olefin)

Die Hydrolyse von 65c gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und tert.-Butylethylen.

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(ß-styryl)zirconiumchlorid (65d).

Wie zuvor beschrieben wird aus 5.1 g (20 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 und 2.04 g (20 mmol) Phenylacetylen der Styryl-Komplex 65d als orangerotes Öl erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 7.25 (m, 5H, Ph), 6.31 (s, 10H, Cp), 7.76 und 6.70 ppm (AB-System, je 1H, =CH, J_{AB}= 18.8 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 177.7 (1C, ZrCH, d, $^1J_{CH}$= 122 Hz), 140.5 (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$= 153 Hz), 139.0 (1C, Ph, s), 128.4 (2C, Ph, d), 126.6 (1C, Ph, d), 125.3 (2C, Ph, d), 113.0 ppm (10C, Cp, d, $^1J_{CH}$= 173 Hz)

IR (CCl_4) ν = 3100 (Cp), 3060, 3040, 3025, 2963, 2905, 2865, 1593, 1490, 1480, 1440 (Cp), 1067, 1017 (Cp), 988 (trans-Olefin), 910 cm^{-1}

IR (CS_2) ν = 3100 (Cp), 3080, 3060, 3040, 3023, 2965, 2905, 2865, 1592, 1435 (Cp), 1067, 1017 (Cp), 989 (trans-Olefin), 909, 810 cm^{-1} (Cp)

Die Hydrolyse von 65d gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Styrol.

Reaktion mit Brom: Eine Lösung von Styryl-Komplex 65d in Benzol wird unter Rühren solange tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Benzol versetzt, bis keine spontane Entfärbung mehr erfolgt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration von einem gelb-braunen Niederschlag wird die klare Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Man erhält ß-Bromstyrol ,dessen ^{1}H-NMR identisch mit dem von authentischem Material ist. Zu einer Lösung von ß-Bromstyrol in CCl_4 gibt man Brom im Überschuß. Nach 30 min. Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen (Wasserstrahlvakuum). Man erhält 1,1,2-Tribrom-2-phenylethan als farbloses Öl.

^{1}H-NMR (CCl_4) δ = 7.42 (m, 5H, Ph), 6.00 und 5.33 ppm (AB-System, je 1H, CH, J_{AB}= 7.5 Hz

IR (CCl_4) ν = 3090, 3070, 3035, 2980, 1500, 1456, 1144 cm^{-1}

MS m/e = 340 (M^+), 261 (M^+-Br), 182 (M^+-Br_2), 103 (M^+-Br_3)

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)phenyl(ß-styryl)zirconium (65e).

Zu einer Lösung von 1.1 g (3.0 mmol) ß-Styrylzirconocenchlorid (65d) in 60 ml Toluol/Ether 1:1 tropft man bei -78°C eine Lösung von 3 mmol Phenyllithium in 30 ml Ether. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und dann im Vakuum von allen Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird in 30 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält Phenyl(ß-styryl)-zirconocen (65e) als orangebraunes Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 8.07 (d, 1H, Zr-CH=, J_{HH}= 19.0 Hz), 7.8 - 7.0 (m, Aromaten), 6.90 (d, 1H, =CH-Ph, J_{HH}= 19.0 Hz), 6.27 (s, 10H, Cp).

Gibt man in das NMR-Röhrchen etwas $HCl_{konz.}$, so kann man durch Vergleich mit den ^{1}H-NMR-Spektren von authentischem Material in dem jetzt aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektrum Benzol, Styrol und Zirconocendichlorid identifizieren.

Reaktion von Propenylzirconocenchlorid 65b mit Zirconocenhydridchlorid (54).

Eine Suspension von 1.1 g (3.7 mmol) Propenylzirconocenchlorid 65b und 0.9 g (3.5 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 in 20 ml Toluol wird bei 50°C für 18 Stunden im geschlossenen Schlenkgefäß gerührt. Die resultierende braune Suspension wird filtriert. Man erhält einen völlig unlöslichen, braunen Niederschlag (0.9 g), der nicht identifiziert werden konnte (kein Zirconocenhydridchlorid 54, Acetophenontest, Seite 144). Die klare braune Lösung enthält (^{1}H-NMR) etwa 20% nicht identifizierte Produkte, 35% Zirconocendichlorid 16 (Zugabe authentischen Materials zur NMR-Probe) und 45% n-Propylzirconocenchlorid 68a.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 5.83 (s, 10H, Cp), 1.95 - 0.80 ppm (breit, Propyl)

Eine Probe des Produktgemischs in C_6D_6 wird mit Brom im NMR-Röhrchen umgesetzt. Neben Signalen für Zirconocendihalogenide erkennt man die von 1-Brompropan durch Vergleich mit dem Spektrum authentischen Materials. Läßt man 65b und 54 bei Raumtemperatur in Toluol rühren, so ist auch nach 48 Stunden keine Reaktion zu erkennen.

Reaktion von Dimethylbutenylzirconocenchlorid 65c mit Zirconocenhydridchlorid (54).

Die Reaktion von 65c mit 54 unter den oben beschriebenen Bedingungen führt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50°C zu komplizierten Produktgemischen, die nicht weiter untersucht wurden. Wir vermuten, daß Isomerisierungen in der Alkylkette stattfinden.

Reaktion von Zirconocenhydridchlorid 54 mit Styrol.

Zu einer Suspension von 0.66 g (2.57 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 in 20 ml Benzol gibt man 0.3 ml (2.6 mmol) Styrol und rührt 30 min. bei Raumtemperatur. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man 2-Phenylethylzirconocenchlorid 68b als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.13 (s, 5H, Ph), 5.77 (s, 10H, Cp), 2.83 (m, 2H, $PhCH_2$), 1.40 ppm (m, 2H, $ZrCH_2$)

Die Hydrolyse von 68b gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethylbenzol.

Reaktion mit Brom: Eine Probe von 68b wird in Benzol gelöst und mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration von einem weißen Niederschlag wird das Lösungsmittel vom klaren Filtrat im Vakuum abgezogen. Man erhält 1-Brom-2-phenylethan , das durch Vergleich des ^{1}H-NMR Spektrums mit dem von authentischem Material identifiziert wird.

Darstellung von μ-(β-η^1:α-β-η^2-Styryl)-μ-chloro-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (70a).

Zu einer Lösung von 5.0 g (13.9 mmol) Styrylzirconocenchlorid 65d in 100 ml Benzol gibt man 4.0 g (15.6 mmol) Zirconocenhydridchlorid 54 und rührt die Suspension bei Raumtemperatur im geschlossenen Schlenkgefäß. Nach 18 Stunden erhält man eine rotbraune Suspension, die filtriert wird. In der klaren braunen Lösung kann man durch Vergleich der ^{1}H-NMR Spektren mit denen von authentischem Material drei Produkte nachweisen: Zirconocendichlorid 16 und 2-Phenylethylzirconocenchlorid 68b im Molverhältnis von ca. 1:1, sowie eine kleine Menge des Materials, das auf der Fritte G4 isoliert wird. Die Hydrolyse und die Umsetzung mit Brom der Produktlösung liefern Ethylbenzol bzw. 1-Brom-2-phenylethan , wie bei den Umsetzungen von 68b zuvor beschrieben.
Bei der Filtration der Produktsuspension isoliert man auf der Fritte G4 einen rotbraunen Festkörper, der im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 2.8 g (34 %) des überbrückenden Vinylkomplexes 70a, der zweimal aus Toluol (90 bis -25°C) umkristallisiert wird. Man erhält tiefrote Kristalle, die bei 215-6°C schmelzen.

$C_{28}H_{27}ClZr_2$ ber.: 57.84% C 4.68% H
gef.: 57.69% C 4.59% H

^{1}H-NMR (C_6D_6) (250MHz, Abb. 9) δ = 7.70 (d, 1H, ZrCH, J_{HH}= 18.2 Hz), 7.40 - 6.95 (m, 5H, Ph), 5.65, 5.39, 5.29, 4.88 (s, je 5H, Cp), 4.56 ppm (d, 1H, PhCH, J_{HH}= 18.2 Hz)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 170.3 (1C, ZrCH, d, $^1J_{CH}$= 108 Hz), 150.6 (1C, Ph, s), 123.4 (2C, Ph, d), 122.8 (1C, Ph, d), 106.7, 106.3, 105.9, 104.9 (je 5C, Cp, d), 84.9 ppm (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$= 145 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3060, 3020, 2960, 1589, 1480, 1437 (Cp), 1258, 1223, 1166. 1090, 1064, 1010 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 578 (M^+), 547, 493 463, 426, 255 (Cp_2ZrCl^+, 100%), 220 (Cp_2Zr^+)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Vinyl-Komplex 70a wurden wie beim Dihydrid 53a beschrieben erhalten (Seite 147). 70a kristallisiert in Rhomben von bis zu 2 mm Kantenlänge.

Chemische Charakterisierung des μ-Styrylzirconocen-Komplexes 70a.

Hydrolyse: Die Hydrolyse von 70a gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Ethylbenzol.

Reaktion mit Brom: Der Versuch wird wie beim Styryl-Komplex 65d beschrieben (Seite 162) durchgeführt. Als organisches Produkt wird wieder ß-Bromstyrol erhalten, das wie beschrieben zu 1,1,2-Tribrom-2-phenylethan umgesetzt werden kann.

Reaktion mit Methanol: Eine Lösung von 0.7 g (1.2 mmol) des Vinyl-Komplexes 70a in 20 ml Benzol wird unter Rühren solange mit Methanol versetzt, bis kein Ausgangsmaterial im ^{1}H-NMR der Reaktionsmischung mehr zu erkennen ist. Es werden 0.8 ml (2.4 mmol) Methanol verbraucht.

Ein Teil dieser Reaktionslösung (5 ml) wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und in ca. 1 ml C_6D_6 gelöst. Das ^{1}H-NMR zeigt die Gegenwart von Methoxyzirconocenchlorid 72a (Komponente A, 2 Teile), 2-Phenylethylmethoxyzirconocen 73a (Komponente B, 1 Teil) und 1-Phenylethylmethoxyzirconocen 74a (Komponente C, 1 Teil). Die Identität von 72a (A) kann durch Zugabe authentischen Materials zur NMR-Probe nachgewiesen werden.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.23 (m, Ph), 6.05 und 5.47 (s, je 5H, Cp, C), 5.97 (s 2x10H, Cp, A), 5.77 (s, 10H, Cp, B), 3.67 (s, 9H, OMe, A+B oder C), 3.53 (s, 3H, OMe, B oder C), 3.0 (breit, 3H, $PhCH_2$ von B und PhCH von C), 1.62 (d, 3H, Me, C), 1.2 ppm (breit, 2H, $ZrCH_2$, B)

Gibt man in die C_6D_6-Lösung zwei Tropfen $HCl_{konz.}$, so kann man im ^{1}H-NMR der Produktlösung Zirconocendichlorid 16, Ethylbenzol und Methanol durch Zugabe authentischen Materials nachweisen.

Die im Schlenkgefäß verbliebenen übrigen 15 ml der Reaktioslösung werden unter Rühren tropfenweise mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr

eintritt. Das ^{1}H-NMR der Reaktionslösung zeigt nur noch ein Signal für Cp-Gruppen, aber zwei gleich große Signale für OCH_3-Gruppen. Wir ordnen diese Signale Methoxyzirconocenchlorid (Komponente A unverändert) 72a und Methoxyzirconocenbromid 72b (aus den Komponenten B und C) zu. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration von einem weißen Niederschlag werden die Lösungsmittel vom klaren Filtrat im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man erhält ein farbloses Öl, das aus 1-Brom-2-phenylethan und 1-Brom-1-phenylethan im Molverhältnis 1:1 besteht. Die Identifizierung der Ethane erfolgt durch Vergleich des ^{1}H-NMR pektrums der Mischung mit den Spektren von authentischen Materialien.

Zu einer Lösung von 0.38 g (0.65 mmol) des Vinyl-Komplexes 70a in 25 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C eine Lösung von 26.5 µl (0.65 mmol) Methanol in 15 ml Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in C_6D_6 gelöst. Das ^{1}H-NMR zeigt, daß etwa 50% 70a zu den beschriebenen Produkten umgesetzt worden sind, die übrigen 50% 70a sind unverändert.

Carbonylierung von µ-Styrylzirconocen-Komplex 70a.

Eine Lösung von 2.8 g (4.8 mmol) des µ-Styryl-Komplexes 70a in 75 ml Benzol wird für eine Stunde bei Raumtemperatur unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Es werden dabei 125 ml (5.6 mmol) CO aufgenommen. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und man erhält einen dunkelroten, schlackeähnlichen Festkörper, der zu über 90% (^{1}H-NMR) aus dem cyclischen Zirconiumenolat 75 besteht. 75 kann aus Toluol umkristallisiert werden, doch sind die dunkelroten "Kristalle" völlig unlöslich in allen Kohlenwasserstoffen. Wir vermuten, daß die Kristallisation tatsächlich eine Polymerisation ist. Lösungen von Enolat 75 in Benzol oder Toluol neigen dazu, daß 75 schlagartig ausfällt und dann nicht wieder gelöst werden kann. Aus diesem Grund konnte Enolat 75 nicht gereinigt werden.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.60 - 6.80 (m, Ph), 5.91, 5.84, 5.80, 5.34 (s, je 5H, Cp), 2.80 ppm (d, 1H, PhCH, J_{HH} = 5 Hz)

^{13}C-NMR (C_6D_6) δ = 195.0 (1C, ZrOC, s), 149.1 (1C, Ph, s), 123.8 (2C, Ph, d), 122.1 (1C, Ph, d), 111.7, 110.3, 109.5, 108.9 (je 5C, Cp, d), 63.6 ppm (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$ = 131 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3090, 3070, 3035, 1490, 1475, 1435 (Cp), 1256, 1012 cm^{-1} (Cp)

MS m/e = 606 (M^+), 578 (M^+-CO), 551, 509, 463

Die Hydrolyse von Enolat 75 gibt Anlaß zur Bildung von Dihydrozimtaldehyd, der durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert wird.

Reaktion mit Brom: Eine Lösung von 1 g (1.6 mmol) des Enolats 75 in 10 ml Benzol wird unter Rühren tropfenweise mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Man gibt 20 ml 40%ige Natronlauge zu und schüttelt das Gemisch im Scheidetrichter gut durch. Die wässrige Phase wird isoliert und filtriert. Man säuert mit halbkonzentrierter Schwefelsäure an und extrahiert das ausflockende Material mit 50 ml Ether. Vom Etherextrakt werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt, nachdem zuvor über $MgSO_4$ getrocknet wurde. Der Rückstand besteht aus ca. 30% nicht identifizierten Produkten und 70% trans-Zimtsäure, deren spektroskopische Eigenschaften mit denen von authentischem Material übereinstimmen.

Photolyse von Diphenylzirconocen (12) in Gegenwart von β-Styrylzirconocenchlorid (65d).

Eine Lösung von 0.3 g (0.8 mmol) Styryl-Komplex 65d und 0.6 g (1.6 mmol) Diphenylzirconocen 12 in 0.5 ml C_6D_6 wird in ein NMR-Röhrchen gefüllt und dieses im leichten Vakuum zugeschmolzen. Man photolysiert 16 Stunden bei 20°C (HPK 125) und nimmt ein ^{1}H-NMR auf. Man findet ca. 80% Vinyl-Komplex 70a neben 20% Zirconocendichlorid 16 und nicht umgesetztem Diphenylzirconocen 12 durch Vergleich mit den Spektren authentischen Materials. Ohne Zusatz von Diphenylzirconocen 12 führt die Photolyse von Styryl-Komplex 65d unter sonst gleichen Bedingungen zu Zirconocendichlorid 16 und anderen, nicht identifizierten Produkten. Vinyl-Komplex 70a wird ohne Zusatz von Diphenylzirconocen nur in sehr kleiner Ausbeute erhalten.

Photolyse von Phenyl(β-styryl)zirconocen (65e) in Gegenwart von β-Styrylzirconocenchlorid (65d).

Eine Lösung von 65d und 65e im Molverhältnis von 1.2:1 in Benzol-D_6 wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen für 17h bei 20°C photolysiert (HPK 125).

Das anschließend aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum der Produktlösung zeigt, daß das Reaktionsgemisch zu über 80% aus μ-Styrylzirconocen-Komplex 70a besteht. Als organisches Nebenprodukt kann durch Vergleich mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum von authentischem Material trans-Stilben nachgewiesen werden, das in einer zu 70a etwa äquimolaren Menge gebildet wurde.

Photolyse von Phenyl(ß-styryl)zirconocen (65e).

Eine Lösung von 6.0 g (15 mmol) Phenyl(ß-styryl)zirconocen (65e) in 150 ml Benzol wird bei Raumtemperatur für 4.5 h photolysiert (HPK 125). Man erhält eine Lösung, die zu über 90% aus einem Gemisch von trans-Stilben (identifiziert durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem von authentischen Material) und μ-Styrylzirconocen-Komplex 70b besteht. Durch häufiges Waschen mit Pentan/Benzol 1:1 kann das trans-Stilben unter großen Verlusten an 70b entfernt werden.

^{1}H-NMR (C_6D_6) δ = 7.87 (d, 1H, Zr-CH=, J_{HH}= 18 Hz), 7.5 - 7.0 (m, 10H, Aromaten), 6.87 (d, =CH-Ph, J_{HH}= 18 Hz) 5 50, 5.10, 5.03, 4.97 (s, je 5H, Cp).

Gibt man in die NMR-Lösung etwas $HCl_{konz.}$, so kann man durch die Zugabe authentischen Materials Benzol, Ethylbenzol und Zirconocendichlorid (16) als Hydrolyseprodukte identifizieren.

Eine Lösung von 70b in Benzol wird solange mit Brom versetzt, bis keine spontane Entfärbung mehr eintritt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CCl_4 extrahiert. Im Extrakt befinden sich Brombenzol (identifiziert durch eine vergleichende GC-Analyse: 2m 20% SE 30 auf Chromosorp P, Retentionszeit bei 110°C 2.3 min; 2m 20% DEGS auf Chromosorp P, Retentionszeit bei 110°C 4.7 min) und ß-Bromstyrol (identifiziert durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem von authentischem Material).

Carbonylierung von Zirconocenhydrid-Komplexen.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-[(O-2)-1-η^2:(O-2)-η^1-(2-hydroxylatoacetyl)]-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (89).

Eine Lösung von 0.5 g (0.9 mmol) Dihydrid 53b in 25 ml Benzol wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur in einem Autoklaven unter 100 bar CO gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen, wobei die Temperatur 20°C nicht überschreiten darf. Man erhält den Acyl-Komplex 89 als leicht verunreinigtes, gelbes Pulver. Alle Versuche, 89 umzukristallisieren scheiterten an der guten Löslichkeit von 89 in allen geprüften Lösungsmitteln.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 7.85 - 6.80 (m, Ph), 6.18, 6.08, 5.94, 5.68 (s, je 5H, Cp), 4.63 und 4.23 ppm (AB-System, d, je 1H, J_{HH}= 14.8 Hz), 4.25 ppm (s, 1H, PhCH)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 151.6 (1C, Ph, s), 127.8 (2C, Ph, d), 121.9 (1C, Ph, d), 120.3 (2C, Ph, d), 109.8, 109.5, 109.3, 108.4 (je 5C, Cp, d), 94.9 (1C, CH_2, t, $^1J_{CH}$= 141.0 Hz), 83.3 ppm (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$= 152.7 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3100 - 3020 (breit), 2860 (breit), 2800, 1665 (C=O), 1598, 1490, 1445 (Cp), 1220, 1055, 1020 (Cp), 953, 930 cm^{-1}

Die Hydrolyse von 89 gibt (mit HCl/H_2O oder NH_4Cl/H_2O) Anlaß zur Bildung von Benzylalkohol, der durch Zugabe authentischen Materials zu einer NMR-Probe identifiziert wird. Als metallorganisches Produkt konnte bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure Zirconocendichlorid (16) gefunden werden.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-(1-O-η^2:O-η^1-formaldehyd)-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (90).

Eine wie beschrieben dargestellte Lösung von Acyl-Komplex 89 in Benzol wird im geschlossenen Schlenkgefäß für 15 min. auf 70°C erhitzt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen. Man erhält den zweifach Aldehyd-überbrückten Komplex 90 als leicht verunreinigtes, gelbes Pulver. 90 kann aus Toluol/Pentan und aus Chloroform/Ether umkristallisiert werden, doch kristallisieren die Verunreinigungen stets mit, so daß keine Reinigung erfolgt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 7.60 - 6.78 (m, Ph), 6.08, 6.00, 5.90, 5.65 (s, je 5H, Cp), 3.85 (s, 1H, PhCH), 2.68 und 2.34 ppm (s, je 1H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 152.2 (1C, Ph, s), 127.5 (2C, Ph, d), 121.5 (1C, Ph, d), 120.1 (2C, Ph, d), 109.4, 108.3 108.1, 107.7 (je 5C, Cp, d), 80.0 (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$= 160.2 Hz), 65.7 ppm (1C. CH_2, t, $^1J_{CH}$= 152.6 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3100 (Cp), 3100 - 3010 (breit), 2950 - 2800 (breit), 1595, 1485, 1440 (Cp), 1215, 1100, 1052. 1017 (Cp), 951 cm^{-1}

Vor der Thermolyse wurde der Gasraum über der Lösung des Acyl-Komplexes 89 IR-spektroskopisch untersucht. Es zeigten sich keine Signale von freiem CO. Nach der Thermolyse konnte dagegen CO im Gasraum über der Produktlösung nachgewiesen werden. Für beide Messungen wird eine 10 cm Gasküvette verwendet, die im evakuierten Zustand an das Schlenkgefäß mit der Lösung angeschlossen und durch Öffnen der Hähne gefüllt wird.

Carbonyliert man eine Lösung des zweifach Aldehyd-überbrückten Komplexes 90 wie zuvor beim Dihydrid 53a beschrieben, so wird der Acyl-Komplex 89 zurückgebildet (Vergleich der ^{1}H-NMR Spektren).

Eine Lösung von 90 in $CD_2Cl_2/CHFCl_2$ 1:4 wird im ^{1}H-NMR-Spektrometer bis -135°C untersucht. Es zeigen sich dabei keinerlei dynamische Effekte in den aufgenommenen ^{1}H-NMR Spektren. Eine Lösung von 90 wird in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im ^{1}H-NMR Spektrometer bis 130°C untersucht. In den aufgenommenen Spektren erkennt man, daß sich 90 in der C_6D_6-Lösung ab ca. 120°C zersetzt, ohne das definierte Produkte zu erkennen sind.

Die Hydrolyse von 90 gibt Anlaß zur Bildung von Benzylalkohol, Methanol und Zirconocendichlorid (16), die durch Zugabe von authentischem Material in eine NMR-Probe identifiziert werden.

Darstellung von μ-(O-η^1:1-O-η^2-Benzaldehyd)-μ-(O,O'-ethylendiolato)-bis-[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (92).

Eine Lösung von 0.5 g (0.9 mmol) des Dihydrids 53a in 25 ml Benzol wird für zwei Stunden im Autoklaven bei Raumtemperatur unter 150 bar CO gerührt. Der Autoklav wird mit der Reaktionslösung unter vollem Druck in ein Ölbad von 70°C gesetzt. Nach 18 Stunden werden die Lösungsmittel im Vakuum abge-

zogen und der Rückstand wird in 80 ml Ether aufgeschlämmt. Nach Filtration von einer kleinen Menge Verunreinigung wird vom klaren gelben Filtrat der Ether im Vakuum abgezogen. Man erhält 0.4 g des Endiolat-Komplexes 92, der noch ca. 20% Verunreinigungen enthält. Eine weitere Reinigung von 92 gelang uns nicht, da der Komplex nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (250 MHz) δ = 7.65 - 6.85 (m, Ph), 6.25, 6.10, 6.00, 5.66 (s, je 5H, Cp), 4.56 ppm (s, 1H, PhCH)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (Abb.12S.110) δ = 151.7 (1C, Ph, s), 137.4 (1C, =CH, d of d, $^1J_{CH}$=180.5 Hz, $^2J_{CH}$= 17.7 Hz), 131.5 (1C, =CH, d of d, $^1J_{CH}$= 185.8 Hz, $^2J_{CH}$= 20.3 Hz), 128.1 (2C, Ph, d), 122.4 (1C, Ph, d), 120.9 (2C, Ph, d), 113.2, 111.7, 109.3, 108.8 (je 5C, Cp, d), 82.1 ppm (1C, PhCH, d, $^1J_{CH}$= 152.1 Hz)

IR (C_6D_6) ν = 3105 - 3030, 3018, 2960, 2900, 1595, 1483, 1440 (Cp), 1260, 1221, 1090, 1061, 1048, 1014 (Cp), 930 cm^{-1}

Die Hydrolyse von Endiolat-Komplex 92 gibt Anlaß zur Bildung von Benzylalkohol, der durch die Zugabe authentischen Materials zu einer NMR-Probe nachgewiesen werden kann.

Carbonylierung von Zirconocendihydrid (52). Darstellung von Bis[μ-(O-η^1:1-O-η^2-formaldehyd)]-bis[bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium] (91).

Eine Suspension von 3.3 g (14.8 mmol) Zirconocendihydrid 52 in 50 ml Toluol wird für eine Woche im Autoklaven unter einem CO-Druck von 150 bar bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird filtriert. Auf der Fritte G4 isoliert man 1.1 g eines hellbraunen Festkörpers, der kein Zirconocendihydrid 52 enthält (Acetophenontest, s.S.145). Das ^{1}H-NMR dieses Festkörpers läßt keine einheitliche Verbindung erkennen, weshalb auf eine Identifizierung verzichtet wurde. Das klare Filtrat wird auf ca. 15 ml im Vakuum eingeengt und die Lösung bei -50°C gelagert. Nach zwei Tagen sind 0.5 g (14%) des zweifach Formaldehyd-überbrückten Komplexes 91 kristallisiert. Die weißen, flockigen Kristalle von 91 zersetzen sich ab 185°C, ohne zu schmelzen.

$C_{22}H_{24}O_2Zr_2$ ber.: 52.55% C 4.81% H
gef.: 52.53% C 4.86% H

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 5.77 (s, 20H, Cp), 2.70 ppm (s, 4H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ = 107.4 (20C, Cp, d, $^1J_{CH}$= 170.6 Hz), 69.2 ppm (2C, CH_2, t, $^1J_{CH}$= 150.8 Hz)

IR ($CDCl_3$) ν = 3100 (Cp), 2940, 2920, 2878, 1438 (Cp), 1222, 1200, 1142, 1082, 1012 (Cp), 943 cm^{-1}

MS m/e = 500 (M^+), 470 (M^+-CH_2O, 100%), 455, 404, 389, 220 (Cp_2Zr^+)

Eine Lösung von 91 in CD_2Cl_2/$CHFCl_2$ 1:9 wurde NMR-spektroskopisch bis -155°C untersucht. In den aufgenommenen ^{1}H-NMR Spektren sind keine dynamischen Effekte zu erkennen.

Die Hydrolyse von 91 gibt Anlaß zur Bildung von Zirconocendichlorid 16 und Methanol, die durch die Zugabe von authentischem Material zu einer NMR-Probe identifiziert werden.

Die in der Kristallisationslösung vorhandenen übrigen Carbonylierungsprodukte wurden nicht untersucht.

8. Literaturverzeichnis

1. C. Masters, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979), 61
2. a) G.L. Demitras, E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2796
   b) J.W. Rathke, H.M. Feder, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 3623
3. a) J.C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krusell, K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 5829
   b) L.I. Shoer, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 5831
   c) J.A. Labinger, K.S. Wong, W.R. Scheid, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 3254
4. F. Calderazzo, Angew. Chem., 89 (1977), 305
5. a) J. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 6733
   b) J. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 2716
   c) P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 218
   d) P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res., 1980, 121
   e) P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 7224
6. H. Berke, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 7224
7. a) G. Erker, F. Rosenfeldt, Angew. Chem., 90 (1978), 640
   b) G. Erker, F. Rosenfeldt, J. Organomet. Chem., 188 (1980),C1
   c) G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton, 1977, 1946
8. G. Erker, F. Rosenfeldt, Terahedron Letters, 1980, 1637
9. a) C.J. Ballhausen, J.P. Dahl, Acta Chem. Scand., 15 (1961), 1333
   b) N.W. Alcock, J. Chem. Soc. A, 1967, 2001
   c) J.C. Green, M.L.H. Green, C.K. Prout, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 412
   d) M.L.H. Green, Pure Appl. Chem., 30 (1972), 373

9. e) J.C. Green, S.E. Jackson, B. Higginson, J. Chem. Soc. Dalton, 1975, 403
f) J.L. Petersen, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), 6416
g) J.W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 1729

10. a) R.H. Grubbs, A. Miyashita, J. Organomet. Chem., 161 (1978), 371
b) A. Stockis, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 2952

11. S.J. McLain, R.R. Schrock, P.R. Sharp, M.R. Churchill, W.J. Youngs, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 263

12. G. Erker, J. Organomet. Chem., 134 (1977), 189

13. V.B. Shur, E.G. Berkovitch, C.B. Vasiljeva, R.V. Kudryavtsev, M.E. Volpin, J. Organomet. Chem., 78 (1974), 127

14. H.P. Fritz, Adv. Organomet. Chem., 1 (1964), 262

15. a) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts, H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium, Academic Press, New York, 1974, 152
b) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts, H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium, Academic Press, New York, 1974, 122

16. K.I. Gell, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 3246

17. S.J. McLain, C.D. Wood, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 3519

18. a) E.A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, 1969, Seite 362/3
b) E.R. Becker, High Resolution NMR, Academic Press, 1969, Seite 96
c) T.M. Filipova, B.D. Lavrvkhin, I.K. Shmyrev, Org. Magn. Resonance, 6 (1974), 92

19. G. Erker, K. Kropp, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 3659

20. A. Bond, B. Lewis, M. Green, J. Chem. Soc. Dalton, 1975, 1109

21. F. Rosenfeldt, Dissertation, Bochum 1981

22. a) K.V. Kir'yanov, V.I. Tel'noi, G.A. Vasil'eva,I.B. Rabinovich, Doklady Physical Chem., 231 (1976), 1021
b) J.A. Connor, Topics Curr. Chem., 71 (1977), 71
c) M.F. Lappert, D.S. Patil, J.B. Pedley, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, 830

23. a) G. Fachinetti, C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 654
b) J.X. McDermott, M.E. Wilson, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 6529

24. J.K. Kochi, Organiometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, 1978

25. a) J. Schwartz, J.A. Labinger, Angew. Chem., 88 (1976), 402
b) P.C. Wailes, H. Weigold, J. Organomet. Chem., 24 (1970), 413

26. K.I. Gell, J. Schwartz, J. Organomet. Chem., 162 (1978), C11

27. a) P.I. Paetzold, H. Grundke, Synthesis, 1973, 635
b) R. West, K. Kusada, U.N.M. Rao, Synthesis, 1972, 553
c) M.T. Reetz, Adv. Organomet. Chem., 16 (1977), 33

28. a) F.G.A. Stone, Pure Appl. Chem., 30 (1972), 551
b) S.D. Ittel, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 223
c) T.T. Tsou, J.C. Huffman, J.K. Kochi, Inorg. Chem., 18 (1979), 2311
d) M.M. Hunt, R.D.W. Kemmitt, D.R. Russell, P.A. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton, 1979, 287
e) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 4740
f) H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal, M. Creswick, Angew. Cehm. 91 (1979), 920
g) K.L. Brown, C.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden, W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 503

29. C.D. Wood, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 5421

30. a) G. Fachinetti, C. Floriani, E. Marchetti, S. Meruno, J.Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 522
b) C.A. Bertelo, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), 228

31. a) W.E. Hunter, J.L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani,
J. Organomet. Chem., 204 (1981), 67
J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrncir, E. Samuel, H. Alt,
M.D. Rausch, Inorg. Chem., 14 (1975), 1757
b) J.E. Clarke, M.G.B. Drew, Acta Cryst., B30 (1974), 2267
c) B. Stutte, U. Bätzel, R. Boese, G schmid,
Chem. Ber., 111 (1978), 1603
d) G.P. Pez, C.F. Putnik, St.L. Suib, G.P. Stucky,
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 6933

32. a) P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, J. Organomet. Chem.,
43 (1972), C29
b) H. Weigold, A.P. Bell, R.I. Willing, J. Organomet. Chem.,
73 (1974), C23

33. H. Günther, NMR- Spektroskopie, G. Thieme Verlag, 1973
a) Seite 365 b) Seite 366 c) Seite 248

34. G. Fachinetti, C, Floriani, A. Roselli, S.Pucci, J. Chem. Soc.
Chem. Commun., 1978, 269

35. Ch. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstraße, 1969

36. K.I. Gell, G.M. Williams, J. Schwartz, J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 1980, 550

37. a) M.T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, Chem. Ber., 109 (1976), 2716
b) M.T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, N. Greif,
Chem. Ber., 109 (1976), 2728

38. M.T. Reetz, Angew. Chem., 84 (1972), 161

39. a) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori,
Tetrahedron, 24 (1968), 3655
b) H. Nozaki, H. Takaya, R. Noyori, Tetrahedron, 22 (1966), 3393
c) A.W. Johnson, A. Langemann, J. Murray,
J. Chem. Soc., 1953, 2136
d) C.D. Gutsche, M. Hillman, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954), 2236

39. e) W. Kirmse, M. Kapps, Chem.-Ber., 101 (1968), 994
f) W. Ando, K. Konishi, T. Hagiwara, T. Migita,
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974), 1601

40. a) U. Schöllkopf, Angew. Chem., 82 (1970), 795
b) U. Schöllkopf, M. Patsch, H. Schäfer, Tetrahedron Letters, 1964,
2515

41. M. Szwarc, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions,
Volume 2: Role of Ions and Ion Pairs in Chemical Reactions,
John Wiley & Sons, New York, 1974

42. W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer
Angew. Chem., 88 (1976), 688

43. J.L. Thomas, Inorg. Chem., 17 (1978), 1507

44. W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, Liebigs Ann. Chem., 1975, 438

45. P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, J. Organomet. Chem., 27 (1971), 373

46. a) J.B. Stothers, Carbon- 13 NMR Spectroscopy, Academic Press
New York, 1972
b) G.C. Levy,G.L. Nelson, Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance
for Organic Chemists, Wiley Interscience, 1972
c) P.W. Jolly, R. Mynott, Advances in Organomet. Chem., 19, 1981

47. a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich,
C. Krüger, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 6344

48. a) G. Smith, R.R. Schrock, M.R. Churchill, W.J. Youngs,
Inorg. Chem., 20 (1981), 387
b) J.R. Schmidt, D.M. Duggan, Inorg. Chem., 20 (1981), 318
c) D.M. Duggan, Inorg. Chem., 20 (1981), 1164

49. a) C. Krüger, Y.H. Tsay, F.W. Grevels, E. Koerner von Gustorf,
Isr. J. Chem., 10 (1972), 201
b) H.A. Patel, R.G. Fischer, A.J. Carty, D.U. Nark, G.J. Palenik,
J. Organomet. Chem., 60 (1973), C 69

50. E.N. Tebbe. G.W. Parshall, G.S. Reddy, J. Am. Chem. Soc., 100
(1978), 3611

51. J. Schwartz K.I. Gell, J. Organomet. Chem., 184 (1980), C 1

52. a) E.O. Fischer, Adv. Organomet. Chem., 14 (1976), 1
b) P.R. Sharp, R.R. Schrock, J. Organomet. Chem., 171 (1979), 43
c) L.W Messerle P.J. Jennische, R.R. Schrock, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 6744

53. F.G.N. Cloke, M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 127

54. G.P. Pez J.N. Armor, Adv. Organomet. Chem,, 19 (1981), 1

55. a) T.J. Collins, W.R. Roper, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 1044
b) W.R. Roper, K.G. Town, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, 781

56. a) C.P. Casey, M.A. Andrews, J.E. Rinz, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 741
C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 3371
C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister, J.E. Rinz, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 1927
b) J.A. Gladysz, W. Tam. J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 2545
W. Tam, W.-K. Wong, J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 1589
W.-K. Wong, W. Tam, J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 5440
c) K.L. Brown, C.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden, W.R. Roper, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 503

57. M.L.H. Green B. Jousseaume, J. Organomet. Chem., 193 (1980), 339

58. a) P. Belmonte, R.R. Schrock, M.R. Churchill, W.J.Youngs, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 2858
b) M.R. Churchill, H.J. Wasserman, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 274

59. P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, V.W. Day, S.H. Vollmer, C.S. Day, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980), 5393

60. Houben-Weyl (4. Aufl.) Georg Thieme Verlag, Stuttdart (1970), Bd. 13 1; Seite 23, 134 ff.; Bd. 13/2, Seite 53 ff., 523

61. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Company (1978/1979)

62. "Organometallic Synthesis", J.J.Eisch und R.B.King (Ed.) Vol. I, "Transition-Metal Compounds", R.B.King, Academic Press, New York (1965)

63. P.C.Wailes, H.Weigold, J. Organometal. Chem., 24 (1970), 405

64. Organic Syntheses, Collective Volume 3, 482

65. Houben-Weyl (4.Aufl.) Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970), Alkin--Band, Seite 123, 124

Lebenslauf

Name:	Kurt Kropp
Geboren:	23. Dezember 1952 in Duisburg
Familienstand:	verheiratet
Schulbildung:	1959 - 1964 Volksschule in Duisburg--Bissingheim 1964 - 1972 Mercator-Gymnasium in Duisburg
Studium:	Oktober 1972 Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
Vordiplom:	Oktober 1974
Diplom:	August 1977
Dissertation:	September 1977 - Mai 1981 Durchführung der Experimente am Lehrstuhl für Organische Chemie I bei Prof. Dr. W.R.Roth unter Anleitung von Dr. G.Erker

Druck und Verarbeitung: copy shop, Darmstadt, Tel. 06151 / 21353